N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
AO 12917

ORSAY
N° d'ordre :
1715

T H E S E

présentée

à l'Université de Paris-Sud

Centre d'Orsay

pour obtenir

le grade de Docteur es Sciences Physiques

par

Madame Nicole JAFFREZIC-RENAULT

ETUDE DES REACTIONS D'ECHANGE D'IONS SUR LE DIOXYDE D'ETAIN ET LA RESINE DOWEX 50 X 8, PAR RADIOTRACEURS.

soutenue le 27 Septembre 1976, devant la Commission d'Examen

M.	A. MICHEL	Président
M.	J. TOUSSET	Rapporteur
M.	C. MAZIERES	Examinateurs
M.	B. TREMILLON	
M.	P. LEVEQUE	
M.	N. DESCHAMPS	
M.	P. ALBERT	Invité

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
AO 12917

T H E S E

présentée

à l'Université de Paris-Sud

Centre d'Orsay

pour obtenir

le grade de Docteur es Sciences Physiques

par

Madame Nicole JAFFREZIC-RENAULT

ETUDE DES REACTIONS D'ECHANGE D'IONS SUR LE DIOXYDE D'ETAIN ET LA RESINE DOWEX 50 X 8, PAR RADIOTRACEURS.

soutenue le 27 Septembre 1976, devant la Commission d'Examen

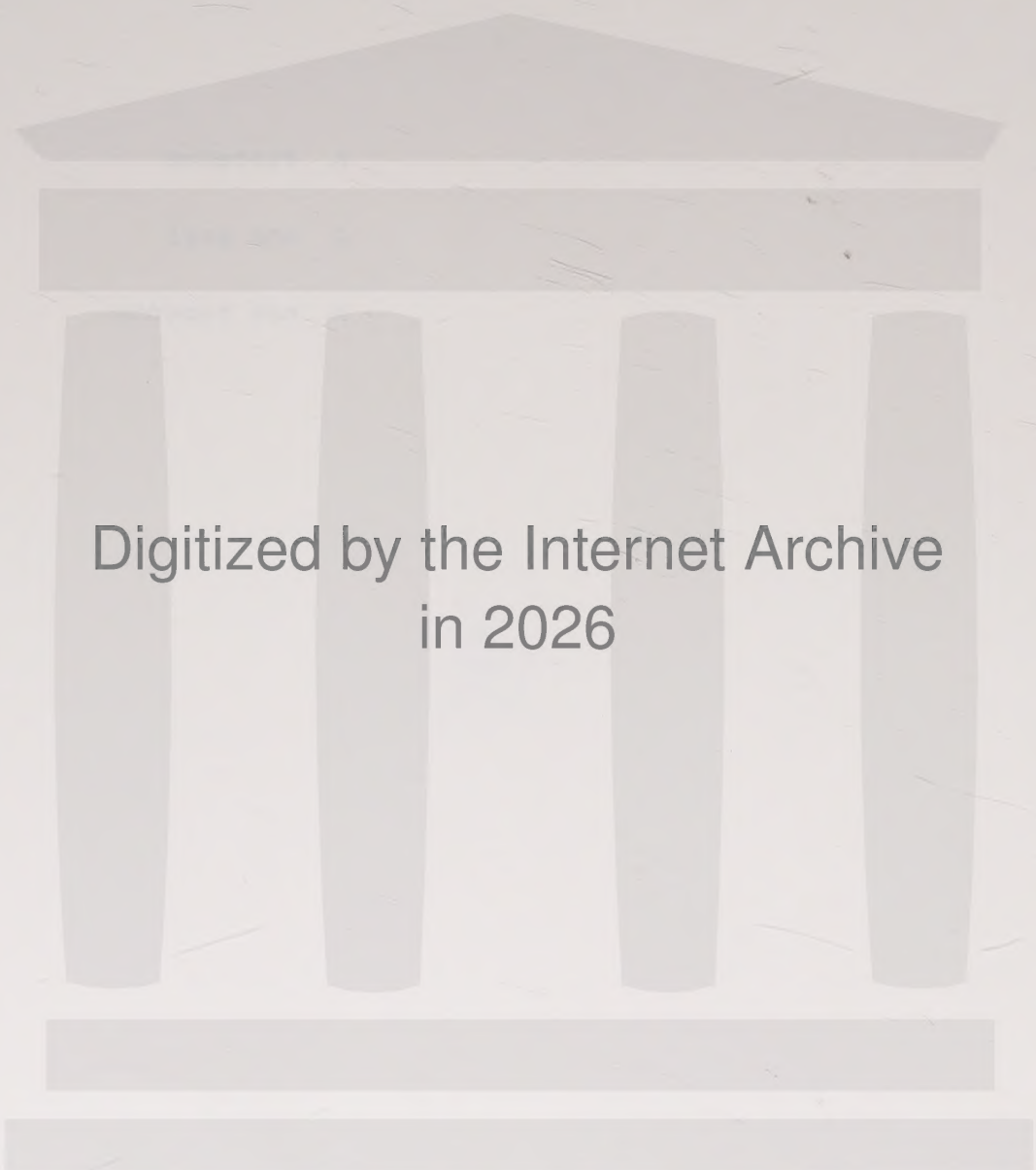
M.	A. MICHEL	Président
M.	J. TOUSSET	Rapporteur
M.	C. MAZIERES	Examinateurs
M.	B. TREMILLON	
M.	P. LEVEQUE	
M.	N. DESCHAMPS	
M.	P. ALBERT	Invité

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A Florence

A mon mari

A mes parents


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548120_0017

Nous prions Monsieur le Professeur A. MICHEL, responsable de notre thèse devant l'Université, de bien vouloir accepter l'expression de notre profonde gratitude pour l'intérêt constant qu'il a bien voulu porter à ce travail et pour avoir accepté la présidence de ce jury.

Monsieur le Professeur J. TOUSSET, notre parrain C.N.R.S., a eu un rôle prédominant dans l'orientation de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de notre sincère reconnaissance pour l'aide et le soutien qu'il nous a prodigués tout au long de ces années et pour avoir accepté d'être le rapporteur de cette thèse.

Nous tenons à remercier Messieurs les Professeurs C. MAZIERES et B. TREMILLON d'avoir bien voulu examiner ce travail.

Nous adressons à Monsieur P. LEVEQUE, Directeur du Laboratoire d'Analyse par Activation Pierre SUE, nos remerciements très sincères pour l'intérêt qu'il nous a témoigné sans relâche et pour nous avoir facilité les contacts avec les autres laboratoires qui ont participé à ce travail.

Nous tenons à exprimer nos plus vifs remerciements à Monsieur N. DESCHAMPS, Sous-Directeur du Laboratoire d'Analyse par Activation Pierre SUE, qui a guidé ce travail avec une attention constante. Par le fruit de sa grande expérience et son soutien amical, il nous a aidée à mener à bien ces recherches.

Je suis très reconnaissante à Monsieur P. ALBERT, Directeur de Recherches au C.N.R.S., pour nous avoir guidée au début de ce travail et pour avoir accepté de faire partie de notre jury.

Nous souhaitons remercier ici les personnes qui nous ont permis de mener à bien ce travail :

- Monsieur C. POITRENAUD de l'INSTN (C.E.N./Saclay) qui nous a fait bénéficier de sa grande expérience des résines organiques et a mis à notre disposition l'équipement de son laboratoire.

- Madame J. ESCARD et Monsieur D. DRION de l'IRCHA qui ont fait l'étude par ESCA de nos échantillons et avec qui nous avons eu des discussions très fructueuses.

- Monsieur J.M. FRIEDT du laboratoire de Chimie Nucléaire de l'IN_2P_3 de Strasbourg qui a fait l'étude par spectroscopie Mössbauer de nos échantillons.

- Mademoiselle GAGLIARDO de la Société Carlo-Erba (Milan-Italie) qui a préparé des produits à notre demande.

- Mademoiselle HARMELIN du C.E.C.M. (Vitry) pour son accueil sympathique dans son laboratoire où nous avons pu effectuer les mesures en analyse thermogravimétrique.

- Mademoiselle C. COURTOIS du Laboratoire de Géochimie des Roches Sédimentaires qui nous a amicalement permis de réaliser les spectres de diffraction de Rayon X.

- Monsieur RASNEUR du C.E.N./Saclay qui a réalisé les mesures de surfaces spécifiques ainsi que Monsieur P. MAIRE et Madame C. AUGE pour les clichés de microscopie électronique.

Nous tenons à témoigner notre amitié et notre reconnaissance à tous nos collègues du Laboratoire Pierre SUE pour leur aide constante, en particulier Madame C. CLEYRERGUE et Madame I.N. BOURRELLY.

Nous adressons nos sincères remerciements à Madame M. PIQUART qui a dactylographié ce mémoire avec beaucoup de soin et d'attention.

P L A N

N° de page

INTRODUCTION 1

1ère PARTIE : ETUDE DE LA RETENTION DES ELEMENTS DE LA PREMIERE SERIE DE TRANSITION SUR LE DIOXYDE D'ETAIN EN MILIEU AQUEUX.

I - LES OXYDES MINERAUX D'ELEMENTS TETRAVALENTS (SiO_2, MnO_2, TiO_2, SnO_2, ZrO_2, ThO_2)

Bibliographie

I.1. Structures, propriétés acides et échangeuses d'ions 5

I.2. Rétention des éléments de la première série de transition 11

II - LE DIOXYDE D'ETAIN ECHANGEUR MINERAL D'IONS

II.1. Propriétés structurales

II.1.1. Bibliographie 13

II.1.2. Résultats expérimentaux sur le produit Carlo-Erba 16

II.1.2.1. Préparation - Description 16

II.1.2.2. Evolution thermique des propriétés structurales 19

II.2. Etude de la rétention des ions divalents de la première série de transition 26

II.2.1. Etude du solide après fixation des ions

II.2.1.1. Relation entre la capacité de rétention et l'acidité de Brönstedt des différents échantillons 28

II.2.1.2. Résultats obtenus en ESCA 28

II.2.1.3. Etude du taux de recouvrement 33

II.2.2. Etude thermodynamique de la réaction d'échange d'ions $M^{2+} \rightleftharpoons H^{+}$ entre une solution aqueuse et le dioxyde d'étain 37

II.2.2.1. Etude de la réversibilité et de la stoéchiométrie de la réaction 37

II.2.2.2. Détermination de l'isotherme d'échange pour l'ion Cu^{2+} 40

II.2.2.3. Détermination des constantes thermodynamiques 43

II.2.3. Proposition d'un mécanisme d'échange 46

II.2.4. Etude des déplacements d'ions divalents 49

II.3. Etude de la rétention de l'ion Fe^{3+} 53

II.3.1. Etude du solide après fixation 53

II.3.1.1. Relation entre la capacité de rétention et l'acidité de Brönstedt .. 53

II.3.1.2. Résultats de l'étude par spectroscopie Mössbauer 55

II.3.1.3. Résultats obtenus par ESCA 55

II.3.2. Etude thermodynamique de la réaction d'échange d'ions 56

II.3.3. Proposition d'un mécanisme de fixation 59

III - CONCLUSION 62

2ème PARTIE : ECHANGE D'IONS EN MILIEU HYDRO-ORGANIQUE.

I - CAS DE LA RESINE Dowex 50 X 8

I.1. Rôle du solvant organique 64

I.2. Etude de la rétention des éléments de la première série de transition sur la résine Dowex 50 X 8 en milieu HCl - eau - dioxanne 67

I.2.1. Généralités 67

I.2.2. Etude du comportement des ions divalents 68

I.2.3. Etude des ions trivalents 70

I.2.3.1. Cas de Fe^{3+}, Ga^{3+} 70

I.2.3.2. Cas particulier de Ga^{3+} 72

II - CAS du SnO_2

II.1. Bibliographie 92

II.2. Etude de la rétention des éléments divalents de la première série de transition en milieu HNO_3 - eau - acétone et HNO_3 -eau - alcools aliphatiques 92

II.2.1. Résultats expérimentaux 92

II.2.1.1. Influence de la concentration en acide et de la concentration en acétone sur les coefficients de distribution 92

II.2.1.2. Etude thermodynamique de la réaction d'échange de l'ion Cu^{2+} entre une solution hydro-organique (HNO_3 - eau - 60% acétone) et le dioxyde d'étain 94

II.2.1.3. Influence de la constante diélectrique du solvant sur les coefficients de distribution 96

II.2.1.4. Influence de la nature du solvant sur les coefficients de distribution 98

II.2.1.5. Influence du solvant sur les capacités de rétention 98

II.2.2. Conclusion 103

II.3. Etude générale du comportement de 46 éléments en milieu HNO_3 0,1 N - eau - acétone

II.3.1. Résultats expérimentaux 104

II.3.2. Influence de la présence d'acétone sur le comportement des différents groupes d'éléments 104

II.4. Possibilités de séparations radiochimiques sur SnO_2 en milieu hydro-organique

II.4.1. Bibliographie 107

II.4.2. Différentes séparations 109

CONCLUSION 115

ANNEXE EXPERIMENTALE

I - ETUDES EN SOLUTION

I.1. Utilisation de traceurs radioactifs

I.1.1. Détermination des coefficients de distribution 120

I.1.1.1. Principe 120

I.1.1.2. Mode opératoire 120

I.1.2. Détermination de l'isotherme d'échange 128

I.1.3. Etude de la réversibilité des équilibres et détermination de la stoéchiométrie de la réaction d'échange 128

I.1.4. Détermination des capacités de rétention 129

I.1.5. Etude du déplacement d'ions 130

I.1.6. Etablissement des histogrammes d'élution 131

I.2. Dosage de l'acidité de Brönstedt 131

I.3. Etude de la solution interne de la résine 132

I.3.1. Principe 132

I.3.2. Détermination du gonflement 133

I.3.3. Analyse de la solution interne de la résine 135

II - MESURES PHYSIQUES

II.1. Diffraction de Rayons X 135

II.2. Analyse thermogravimétrique 136

II.3. Détermination des surfaces spécifiques 136

II.4. ESCA 136

II.4.1. Principe de la technique 136

II.4.2. Etude des ions fixés à la surface du dioxyde d'étain 138

INTRODUCTION

La rétention sélective de radioisotopes est un problème qui se pose dans plusieurs domaines :

- au niveau du laboratoire d'analyse par radioactivation
- au niveau du réacteur nucléaire - lors du traitement des modérateurs contaminés et de l'eau de refroidissement des réacteurs fonctionnant à hautes températures et hautes pressions -.

Les méthodes employées doivent être rapides et simples pour être mises en oeuvre en cellules blindées éventuellement ; elles doivent aussi permettre d'atteindre un coefficient de décontamination assez grand ainsi que des capacités de rétention suffisantes afin d'éliminer le plus complètement possible la radioactivité gênante.

La rétention sur les résines organiques est une méthode particulièrement bien adaptée à ces exigences, mais ces résines présentent l'inconvénient de ne pas résister aux températures élevées ni aux rayonnements ionisants ; leurs propriétés se trouvent modifiées dès que l'activité dépasse quelques dizièmes de curie.

Dès 1943, le phosphate de zirconium est utilisé pour séparer l'uranium et le plutonium des produits de fission (1, 2) ; depuis cette date, l'intérêt des échangeurs inorganiques d'ions s'est développé dans de nombreux pays ; ces composés présentent en effet une grande stabilité aux rayonnements ionisants, aux températures élevées et à la plupart des réactifs chimiques.

Le mécanisme de rétention des résines organiques est bien connu ; il s'agit d'un échange entre les ions qu'elles contiennent (appartenant à des groupements fonctionnels ionisables greffés sur le réseau tridimensionnel de hauts polymères) et d'autres ions provenant de la solution.

Les composés entrant sous la rubrique "échangeurs inorganiques d'ions" sont de natures très variées :

- des métaux (ex : cadmium)
- des sels simples (ex : NaCl, CaF_2, sulfures)
- des sels complexes (ex : aluminosilicates, ferrocyanures)
- des oxydes minéraux.

Aussi, leurs mécanismes de rétention sont-ils très différents :

- échanges d'ions (ex : oxydes)
- coprécipitation (ex : CaF_2)
- déplacements d'ions du réseau (ex: sulfures)
- piégeage dans les cavités du réseau cristallin (ex : phosphate de zirconium)
- formation de sels doubles

Des études de ces mécanismes ont été entreprises dans de nombreux laboratoires français et étrangers (3, 4, 5).

Le Laboratoire Pierre SUE, dans le cadre d'une collaboration avec d'autres laboratoires européens (l'EURATOM - Section de Chimie Nucléaire Appliquée, CCR ISPRA -, le C.N.R. - Centro di Radiochimica Analisi per Attivazioni CNR PAVIA -, l'UNIVERSITE DE LIEGE - Laboratoire d'Application des Radioéléments -) a mené des études sur divers échangeurs inorganiques, en vue d'applications à des séparations radiochimiques :

- sulfures (6, 7, 8)
- acide antimonique (9, 10)
- alumine (11)
- fluorure de calcium (12)
- ferrocyanure de nickel (13)

Le problème auquel se heurtent en premier ces études, est la reproductibilité des produits en particulier lorsqu'il s'agit de gels. De plus, les mécanismes de rétention peuvent faire intervenir plusieurs phénomènes superposés.

Dans notre cas, nous nous sommes intéressée au dioxyde d'étain, cristallisé et faiblement hydraté. Il appartient à la famille des oxydes tétravalents dont l'étude en tant qu' "échangeurs minéraux d'ions" est très avancée (3, 4).

Le but de notre travail est d'étudier le mécanisme de rétention sur le dioxyde d'étain en milieu aqueux et hydro-organique et de mettre en évidence des séparations chimiques possibles en vue d'applications.

Dans la première partie de ce travail, nous avons étudié le mécanisme de rétention des ions de la première série de transition sur le dioxyde d'étain en milieu aqueux. Une étude thermodynamique des équilibres d'échange d'ions a été abordée grâce à la technique des traceurs radioactifs. Des méthodes physico-chimiques (Rayons X, ATG, méthode BET, ESCA, spectroscopie Mössbauer) nous ont permis de préciser la nature physico-chimique du dioxyde d'étain avant et après la fixation des ions étudiés.

Dans la seconde partie de ce travail, nous avons étudié l'influence des milieux hydro-organiques sur les réactions d'échange

d'ions, d'abord dans le cas de la résine Dowex 50 X 8 puis, par comparaison, sur le dioxyde d'étain. Une étude systématique de la rétention de 46 éléments sur le SnO_2 en milieu HNO_3 0,1 N - eau - acétone a permis de mettre en évidence des possibilités de séparations radiochimiques dans ces milieux, une d'entre elles ayant été appliquée en analyse par activation neutronique.

D'après nos résultats, les limites de l'application du dioxyde d'étain faiblement hydraté en tant qu'échangeur minéral d'ions sont présentées en conclusion.

Les techniques expérimentales utilisées sont ensuite exposées en annexe.

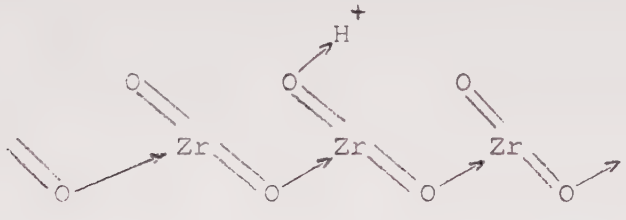
PREMIERE PARTIE : ETUDE DE LA RETENTION DES ELEMENTS DE LA PREMIERE SERIE DE TRANSITION SUR LE DIOXYDE D'ETAIN EN MILIEU AQUEUX.

I - LES OXYDES MINERAUX D'ELEMENTS TETRAVALENTS (SiO_2, MnO_2, TiO_2 SnO_2, ZrO_2, ThO_2) - BIBLIOGRAPHIE

I.1. - Structure, propriétés acides et échangeuses d'ions

Ces oxydes peuvent contenir des quantités variables d'eau, celle-ci n'est pas présente en tant qu'eau d'hydratation puisqu'au chauffage elle s'élimine en continu, alors que les oxydes hydratés présentent des isobars de déshydratation.

La structure que l'on propose dans le cas de ZrO_2 est la suivante :



En solution de sels de zirconium même faiblement diluée, il peut exister des formes telles que $ZrOOH^+$ (14, 15). Quand les oxydes sont précipités, l'ion $ZrOOH^+$ est incorporé en tant qu'unité se répétant dans la structure.

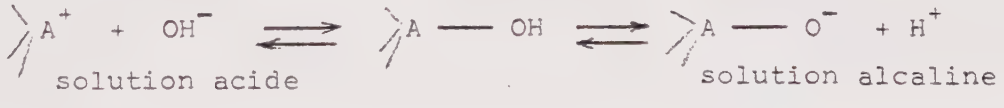
La présence de groupes hydroxyles a également été mise en évidence dans le cas de gels de silice (16).

La déshydratation qui accompagne la cristallisation peut entraîner la création, à la surface de l'oxyde, de sites acides de Lewis pouvant se réhydrater. C'est le cas des oxydes mixtes silice-alumine (17) : pour compléter son octet, un atome d'aluminium superficiel aurait tendance à fixer une base de Lewis (18). Une molécule d'eau ainsi chimisorbée peut être dissociée sous l'influence des propriétés électrophiles du centre acide, le groupement OH faisant partie intégrante du réseau alors que le proton est retenu par attraction électrostatique.

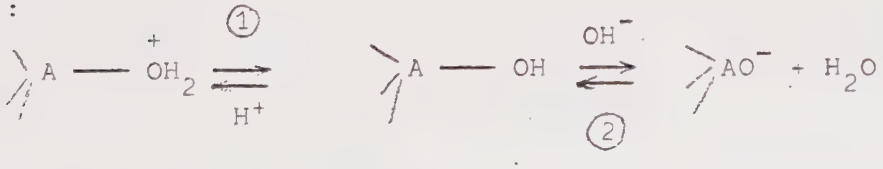
Les propriétés acides de Brönstedt de ces oxydes peuvent être dues aux groupes hydroxyles ou à l'eau adsorbée sur les sites acides de Lewis.

Ces oxydes peuvent se comporter soit comme échangeurs de cations soit comme échangeurs d'anions, cela dépend de la basicité de l'atome central et de la force de la liaison A —— O vis à vis de la liaison O —— H dans le groupe hydroxyle. En considérant que seuls les groupes hydroxyles sont responsables des propriétés échangeuses d'ions, les deux mécanismes suivants sont proposés pour représenter les réactions :

soit :



soit :



Pour l'équilibre ① , la loi d'action de masse s'écrit :

$$K_{OH} = \frac{(H^+)\ (\geqslant AOH)}{(\geqslant A - \overset{+}{O}H_2)}$$

Pour l'équilibre (2) , la loi d'action de masse s'écrit :

$$K_H = \frac{(H^+)\ (\geqslant AO^-)}{(\geqslant AOH)}$$

Excepté pour les éléments de faible basicité (silicium), il existe une zone de transition entre les propriétés échangeuses d'anions en solution acide (équilibre (1)) et les propriétés échangeuses de cations en solution alcaline (équilibre (2)); cette zone de transition d'un type de comportement à l'autre se situe dans un domaine de pH dépendant de la basicité de l'ion métal. Dans certains cas, il existe une zone où ont lieu à la fois l'échange de cations et l'échange d'anions ; ceci suggère que les sites d'échange ne sont pas tous équivalents.

L'échelle d'acidité des différents oxydes peut être construite en comparant les pH des points isoélectriques ; à ce pH, il existe autant de groupes $\geqslant AOH_2^+$ que de groupes $\geqslant AO^-$; la charge totale est apparemment nulle. Cette valeur de pH, appelée pH_i, peut être calculée à partir des constantes d'équilibre K_{OH} et K_H :

$$(H^+)_i^2 = K_{OH} \times K_H$$

Soit : $pH_i = \dfrac{pK_{OH} + pK_H}{2}$

D'après les expressions de K_H et K_{OH}, on peut déduire que, plus pH_i sera petit, plus le caractère acide de l'oxyde sera important.

Les pH des points isoélectriques des différents oxydes sont présentés sur le tableau 1. Quelques remarques peuvent être faites à propos de ce tableau :

- le caractère acide va en décroissant dans le sens SiO_2, MnO_2, SnO_2, TiO_2, ZrO_2, ThO_2.

En milieu basique, les capacités d'échange cationique suivront la séquence :

$SiO_2 > MnO_2 > SnO_2 > TiO_2 > ZrO_2 > ThO_2$

En milieu acide, les capacités d'échange anionique suivront la séquence :

$ThO_2 > ZrO_2 > TiO_2 > SnO_2 > MnO_2 > SiO_2$

Ces séquences sont vérifiées dans le cas de la rétention de l'ion Na^+ sur SnO_2, ZrO_2 et ThO_2 et dans le cas de la rétention de l'ion Cl^- sur ces mêmes oxydes comme le montre la figure 1.

- La valeur de pH_i dépend de la structure de l'oxyde et en particulier de son degré de cristallisation ; les ordres des capacités précédemment établis peuvent donc être modifiés. La capacité de ces oxydes décroît de façon importante quand la température de séchage augmente.

D'après les travaux de AMPHLETT (24, 25), bien qu'en milieu acide ThO_2 et ZrO_2 se comportent en échangeurs d'anions, ils sont aussi capables de fixer des cations qui forment facilement des liaisons avec l'oxygène, c'est à dire ceux qui sont facilement

TABLEAU 1 : Points isoélectriques des différents oxydes

NATURE DE L'OXYDE	STRUCTURE	pH_i	REFERENCES
SiO_2		1,8	(19)
MnO_2	Précipité hydraté	2,25	(20)
MnO_2	β MnO_2	4,6	(21)
SnO_2	Précipité hydraté	4,5	(22)
	Chauffé à 1000°C	5,5	(22)
TiO_2	Précipité hydraté	6,0	(22)
	Chauffé à 1000°C	4,7	(22)
ZrO_2		6,05	(23)
ThO_2		7	(3)

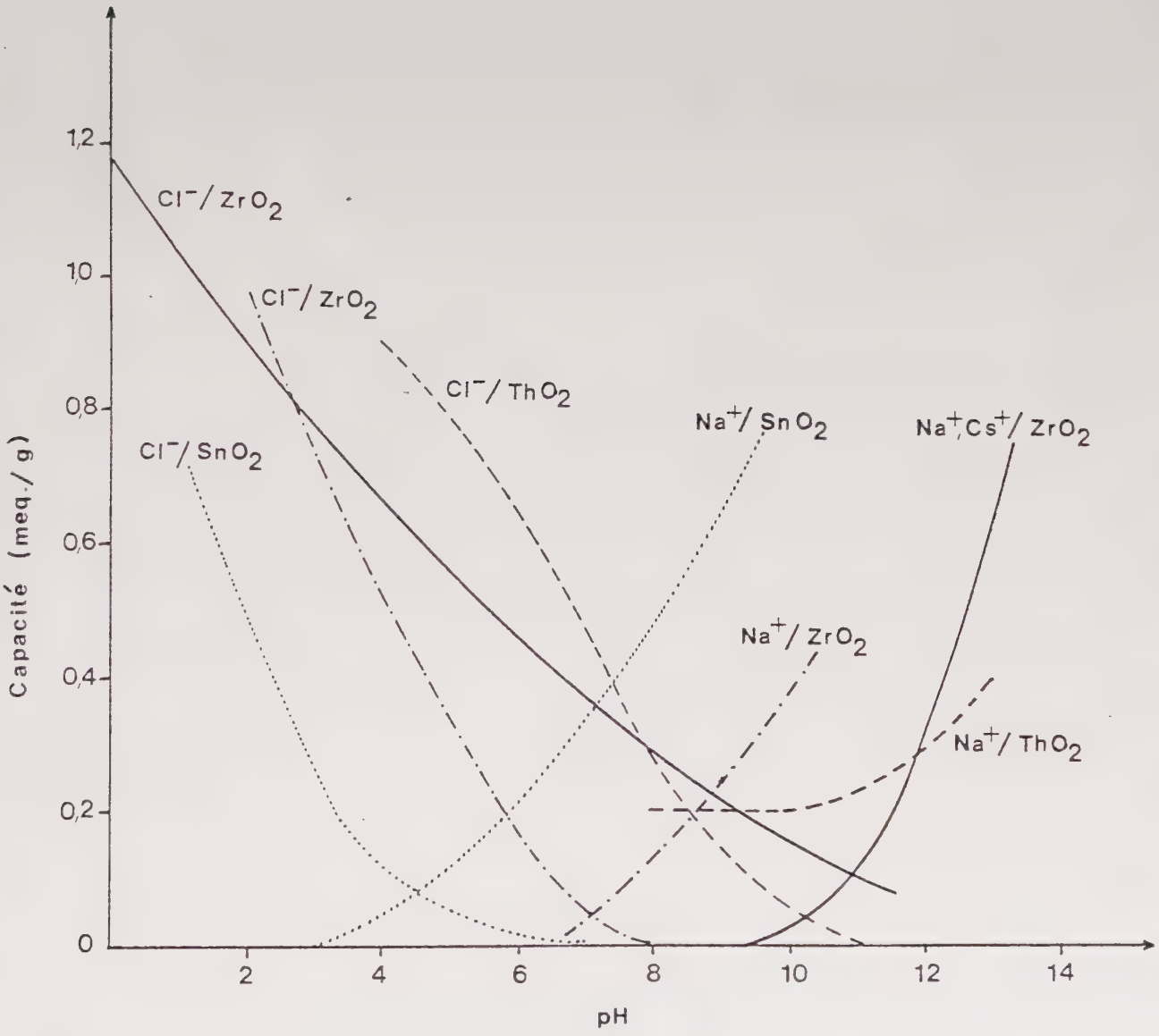


Fig. 1 : Variation des capacités d'échange anionique et cationique sur ZrO_2, ThO_2 et SnO_2 hydratés en fonction du pH (figure extraite de la référence (3)).

hydrolysables tels que UO_2^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, et de façon moins importante des cations des métaux de transition divalents tels que Ni^{2+} et Cu^{2+} ; ceux-ci peuvent être retenus à partir de solutions de pH 2 à 5.

Des phénomènes tels que d'adsorption et la coprécipitation peuvent se superposer à l'échange d'ions et conduire à des capacités plus élevées que prévu.

I.2. Rétention des éléments de la première série de transition

I.2.1. - Ions divalents (Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+})

D'après les considérations précédentes, les ions M^{2+} seraient retenus par échange d'ions avec les protons des groupes hydroxyles $\diagup\!\!\diagdown A - O - H$.

La réaction d'échange d'ions peut être schématisée ainsi :

$$M^{2+} + \left(\diagup\!\!\diagdown A - OH\right)_m \overset{①}{\rightleftharpoons} M^{n+} + \left(\diagup\!\!\diagdown A - O\right)_m^- + mH^+ \overset{②}{\rightleftharpoons} \left[\left(\diagup\!\!\diagdown A - O\right)_m M\right]^{(2-m)^+} + mH^+$$

Le comportement de l'échangeur dépend de la constante d'ionisation du groupe hydroxyle, mais aussi de l'affinité relative de $\diagup\!\!\diagdown A - O^-$ pour H^+ et M^{2+}. La séquence des affinités pour les ions divalents suivrait théoriquement l'ordre des constantes d'équilibre de la réaction d'hydrolyse :

$$M^{2+} + H_2O \rightleftharpoons MOH^+ + H^+$$

à savoir (26) :

$$Cu^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Mn^{2+}$$

D'après les données bibliographiques pour les oxydes TiO_2 (27), ThO_2 (27), ZrO_2 (25) et MnO_2 (28, 29), la réaction d'échange d'ions a la stoéchiométrie suivante : m = 2.

Pour SiO_2 (30) et MnO_2 (31, 32), la stoéchiométrie de la réaction d'échange est différente ; dans le cas de SiO_2, la réaction d'échange s'écrirait :

$$\rangle\!\!/ Si - OH + MOH^+ \rightleftharpoons \rangle\!\!/ Si - O - MOH + H^+$$

dans le cas de MnO_2, le mécanisme d'échange d'ions proposé par Murray (31,32) est le suivant :

$$- \overset{|}{\underset{|}{Mn}} - OH^{\circ} + Co^{2+} \rightleftharpoons - \overset{|}{\underset{|}{Mn}} - O - Co^{+} + H^{+}$$

Une étude en microélectrophorèse a permis à Murray (32) d'établir que l'échange des ions Co^{2+} provoque l'inversion de la charge de surface de l'oxyde dans le cas de MnO_2 ; ceci soutient la proposition du mécanisme d'échange de l'ion sous forme Co^{2+}. James et Healy (33, 34) ont obtenu les mêmes résultats dans le cas de TiO_2 alors que pour SiO_2, la rétention du cobalt influe peu sur la charge de surface ; il semble donc que SiO_2 retienne préférentiellement des formes hydroxylées.

Cependant, d'autres phénomènes tels que l'adsorption de colloïdes et le déplacement d'ions de structure de l'oxyde peuvent se superposer au phénomène d'échange d'ions et entraîner des inversions dans l'ordre des affinités, en particulier pour MnO_2 (28, 29, 31, 32) et SiO_2 (30).

I.2.2. Ion trivalent Fe^{3+}

Sa rétention est très forte sur SiO_2 (35), TiO_2 (27) et MnO_2 (29). Dans tous les cas, il est retenu sous forme hydroxylée.

II - LE DIOXYDE D'ETAIN ECHANGEUR MINERAL D'IONS

II.1 - Propriétés structurales

II.1.1. Bibliographie

II.1.1.1. Modes de préparation

Les principaux procédés qui peuvent être mis en oeuvre sont :

- Attaque de l'étain par l'acide nitrique concentré et chaud (36). On obtient ainsi un précipité d'acide dit β - stannique. L'acide α - stannique est obtenu suivant d'autres procédés :

- Hydrolyse du tétrachlorure d'étain redistillé, sous atmosphère d'argon (38).

- Acidification d'une solution de stannate de sodium (36)

- Action de l'ammoniaque sur le tétrachlorure d'étain (36)

D'après Mecklenburg (38), les acides α et β stanniques sont des modifications colloïdales de l'hydrate de dioxyde d'étain qui se différencient par la grosseur de leurs particules ; l'acide α - stannique est formé de particules relativement petites, l'acide β - stannique de particules plus grosses.

Les produits sont stables vis à vis des solutions d'acides nitrique et sulfurique fortement concentrées.

II.1.1.2. Structure

La teneur en eau de ces produits varie suivant la température de chauffage.

Il n'existe pas d'hydrate ou d'hydroxyde définis.
Weiser (39 - 41) et Pascal (42) avaient été amenés à conclure que les acides stanniques sont formés d'agrégats de cristaux élémentaires d'oxydes adsorbant l'eau.

La nature de cette eau a fait l'objet d'études plus récentes mettant en jeu les techniques de RMN (43) et de spectroscopie infra-rouge (44, 45, 46).

Les résultats de Thornton et Harrison (44, 45) sont les suivants :

- l'eau moléculaire est éliminée en grande partie par chauffage sous vide à 50°C et totalement à 200°C. Elle est liée très faiblement à la surface, ce qui exclue la présence de sites acides forts de Lewis sur l'oxyde à température ambiante. Cette eau peut être soit liée par liaison hydrogène aux groupes hydroxyles de surface, soit incorporée dans les pores de la structure.

- des groupes hydroxyles liés entre eux par liaison hydrogène ainsi que des groupes hydroxyles isolés sont encore présents après chauffage sous vide à 500°C. La décroissance de l'intensité de la bande de vibration de valence des groupes hydroxyles au cours du chauffage peut être attribuée à leur condensation. La grande diminution de la surface spécifique à la calcination laisse en effet supposer une diminution du nombre de groupes hydroxyles (47). L'adsorption de la pyridine montre qu'aucune acidité de Brönstedt n'est produite par l'ionisation de ces groupes hydroxyles dans les conditions d'études de l'échantillon sous vide (48).

A la surface de l'oxyde chauffé sous vide à 225°C pendant 21 heures, il apparaît des sites acides de Lewis formés par des atomes d'étain non tétracoordinés. La même remarque a été faite par Primet (46) et Sautereau (48). La réhydratation de ces sites acides de Lewis ne produit pas d'acidité de Brönstedt (45).

II.1.1.3. Propriétés échangeuses d'ions

Il existe une bibliographie moins importante à propos du dioxyde d'étain qu'à propos des autres oxydes (4). Plusieurs études ont été menées dans des laboratoires français et étrangers durant ces dernières années (48 - 58).

D'après Donaldson (53), des études par rayons X, analyse thermique différentielle et Spectroscopie Mössbauer suggèrent que l'échangeur est du SnO_2 humide et que le SnO_2 est simplement un support d'eau adsorbée qui, elle-même doit agir en tant qu'échangeur.

L'oxyde stannique hydraté se comporte à la fois comme un échangeur de cations et d'anions ; il est particulièrement sélectif pour les métaux de transition bivalents et les ions uranyl (53). L'ordre des sélectivités des ions bivalents (53) est celui des constantes d'équilibre de la première réaction d'hydrolyse :

$$M^{2+} + H_2O \rightleftharpoons MOH^+ + H^+$$

à savoir :

$$Cu^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} \geqslant Fe^{2+} > Ni^{2+} > Mn^{2+}$$

D'après Donaldson les cations des métaux alcalino-terreux sont faiblement fixés à pH 4 ; les ions métalliques trivalents tels que Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+} sont très fortement retenus. L'adsorption d'espèces colloïdales plutôt qu'un mécanisme d'échange d'ions est proposée pour expliquer la forte rétention de ces ions (53).

Dans le cas de l'échange d'anions, la série suivante des sélectivités a été établie expérimentalement par Donaldson (55)

$$PO_4^{3-} > C_2O_4^{2-} > SO_4^{2-} > Cr_2O_7^{2-} > Fe(CN)_6^{4-} > Fe(CN)_6^{3-} > Cl^- >$$

$$MnO_4^- > Br^- > I^-$$

Sautereau (57) n'a pu fixer aucun anion sur l'acide stannique.

Quelques séparations chimiques sur le dioxyde d'étain hydraté ont été mises au point (4).

Munie de ces données bibliographiques sur les mécanismes de rétention des différents ions, nous avons mené notre étude sur le dioxyde d'étain commercial produit par Carlo-Erba.

II.1.2. Résultats expérimentaux sur le produit Carlo-Erba (TDO)

II.1.2.1. Préparation. Description.

Le mode de préparation de ce produit est protégé par une licence Euratom. Son nom commercial est TDO.
Les principales impuretés de ce produit sont présentées dans le tableau 2. Celles-ci ont été déterminées en analyse par activation neutronique non destructive (59). Ce produit se présente sous forme d'une poudre verdâtre, de granulométrie comprise entre 100 et 500µ, de densité 6,4.
Il est insoluble dans les acides minéraux et les bases ; ses propriétés d'échangeur minéral d'ions peuvent donc être étudiées dans un vaste domaine (52). Il n'a pu être dissous que dans la soude fondue.

Son diagramme de diffraction X présente les raies caractéristiques de la structure tétragonale, type cassitérite. D'après une observation par microscopie électronique, il est totalement cristallisé ; la taille des cristallites a été déterminée (fig. 2) : un premier type d'agglomérats est formé de cristallites de 100 Å ; un second type d'agglomérats est formé de cristallites de 300 Å . Sa structure reste inchangée après un séjour en solution aqueuse.

Une étude thermogravimétrique a montré qu'il perdait 1,2% de son poids entre 25°C et 850°C. Une première perte de poids (0,55%) a lieu entre 25°C et 100°C : ce premier phénomène est à rapprocher de celui qui a été remarqué par Durand (60) sur l'acide stannique fraîchement préparé, il s'agirait de l'eau d'humidité, très faiblement liée. Entre 200°C et 850°C une seconde perte de poids a lieu (0,65%), nous pouvons l'attribuer à l'eau dite d'hydratation (60) ou eau liée. Le produit auquel nous avons affaire a donc la formule suivante :

$SnO_2, \; x \; H_2O$ $\qquad\qquad$ $x = 5,4 \times 10^{-2}$

H_2O étant l'eau d'hydratation

TABLEAU 2 : Principales impuretés du TDO

ELEMENT	TENEUR en p.p.m.
As	325
Na	170
Cu	125
In	25
Cl	32

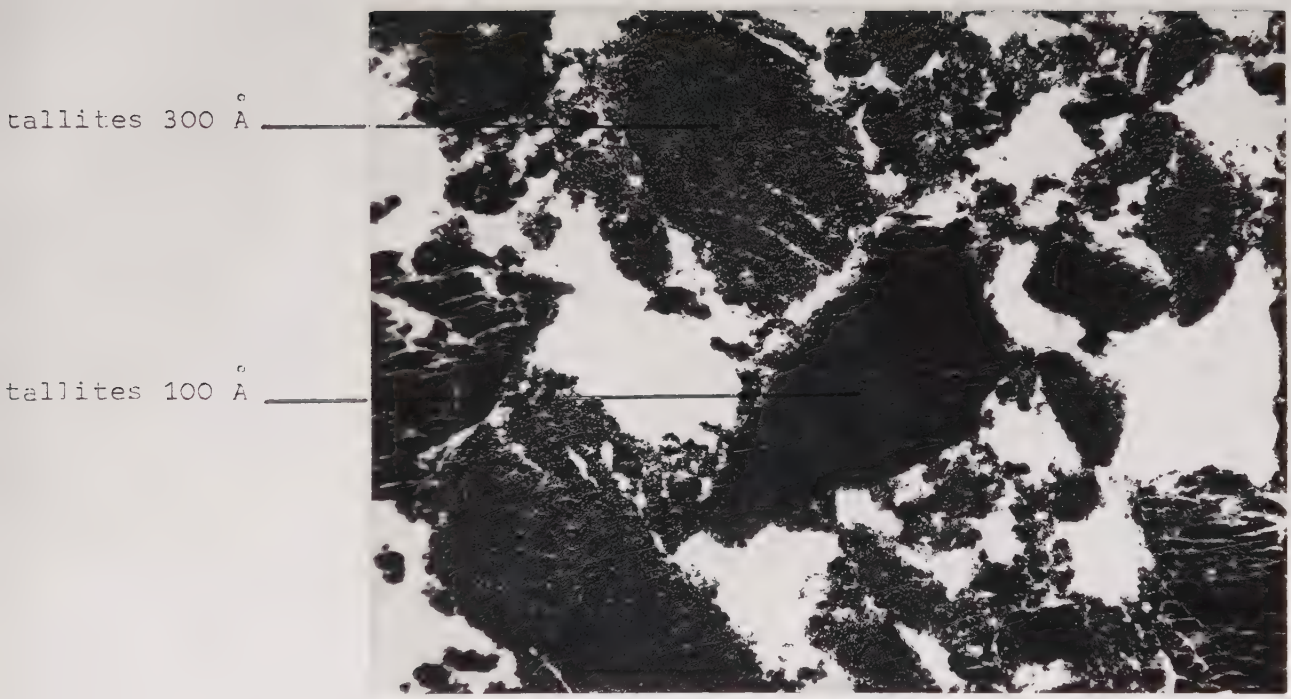


Fig. 2 : Cliché de microscopie électronique du TDO. (x 5500)

II.1.2.2. Evolution thermique des propriétés structurales

Cette étude a pu être faite grâce à un lot de produits préparés à notre intention par Carlo-Erba. Le précipité initial a été préparé par la méthode habituelle ; chaque fraction du précipité a été chauffée à une température différente (appelée température de préparation) : 100°C, 200°C, 250°C, 350°C, 400°C, 500°C, 600°C, pendant six heures, à l'atmosphère ambiante.

N.B. : Les poudres chauffées à 100°C, 200°C et 250°C sont de couleur blanche ; celles qui sont chauffées à 350°C, 400°C, 500°C et 600°C sont de couleur verdâtre, cette coloration disparaissant après chauffage à 1000°C. Un tel changement de coloration au chauffage a déjà été signalé par d'autres auteurs (43). A notre connaissance, aucune explication n'a été fournie.

Analyse thermogravimétrique

Nos résultats sont présentés dans le tableau 3. Elle fait apparaître pour chacun des échantillons deux pertes de poids successives entre 25°C et 1000°C. Les produits préparés à 350, 400, 500 et 600°C présentent deux pertes de poids séparées par un plateau alors que les produits préparés à 100°C, 200°C et 250°C présentent deux pertes de poids séparées par un point d'inflexion.

Comme nous l'avons signalé pour le dioxyde d'étain commercial (TDO), la première perte de poids débutant à 25°C est due au départ de l'eau d'humidité. Les quantités d'eau d'humidité dépendent du degré d'humidité ambiante. La seconde perte de poids commence à des températures différentes selon les échantillons

TABLEAU 3

TEMPERATURE DE PREPARATION	EAU D'HUMIDITE		Zone Intermédiaire	EAU D'HYDRATATION	
	Zone de départ	quantité (%)		Zone de départ	quantité (%)
100°C	25°C - 225°C	15,4 %	Point d'inflexion	225°C - 880°C	5,0 %
200°C	25°C - 185°C	7,0 %	Point d'inflexion	185°C - 875°C	5,3 %
250°C	25°C - 250°C	9,1 %	Point d'inflexion	250°C - 840°C	3,8 %
350°C	25°C - 135°C	2,56 %	Plateau	340°C - 875°C	1,42 %
400°C	25°C - 125°C	1,17 %	Plateau	310°C - 870°C	0,77 %
500°C	25°C - 100°C	0,42 %	Plateau	450°C - 845°C	0,29 %
600°C	25°C - 100°C	0,30 %	Plateau	440°C - 820°C	0,08 %

(entre 220°C et 450°C) et elle se termine vers 850-870°C, elle est due à l'eau dite d'hydratation. L'élimination de l'eau d'hydratation est un phénomène irréversible. L'eau d'hydratation peut englober (44) :

- l'eau retenue dans les pores.
- l'eau moléculaire liée par liaison hydrogène aux groupes hydroxyles de surface.
- l'eau provenant des groupes hydroxyles condensés à la surface.
- l'eau fixée sur les groupes acides de Lewis tels que des sites Sn^{IV} non saturés.

Etude de la cristallisation du dioxyde d'étain.

La taille des cristallites (inversement proportionnelle à la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction X 110) croît régulièrement lorsque la température de préparation augmente (fig. 3) ; le produit chauffé à 100°C est encore amorphe alors qu'une cristallisation s'amorce pour le produit préparé à 200°C. Cette cristallisation progressive avait été mise en évidence par l'analyse thermique différentielle où les réarrangements structuraux apparaissaient vers 250°C sous forme d'effet exothermique, de tels effets plus faibles ayant lieu jusqu'à 600°C (60). Simultanément à la cristallisation, l'eau d'hydratation s'élimine (cf. tableau 3), l'effet endothermique de la déshydratation se retranchant de l'effet exothermique dû à la cristallisation.

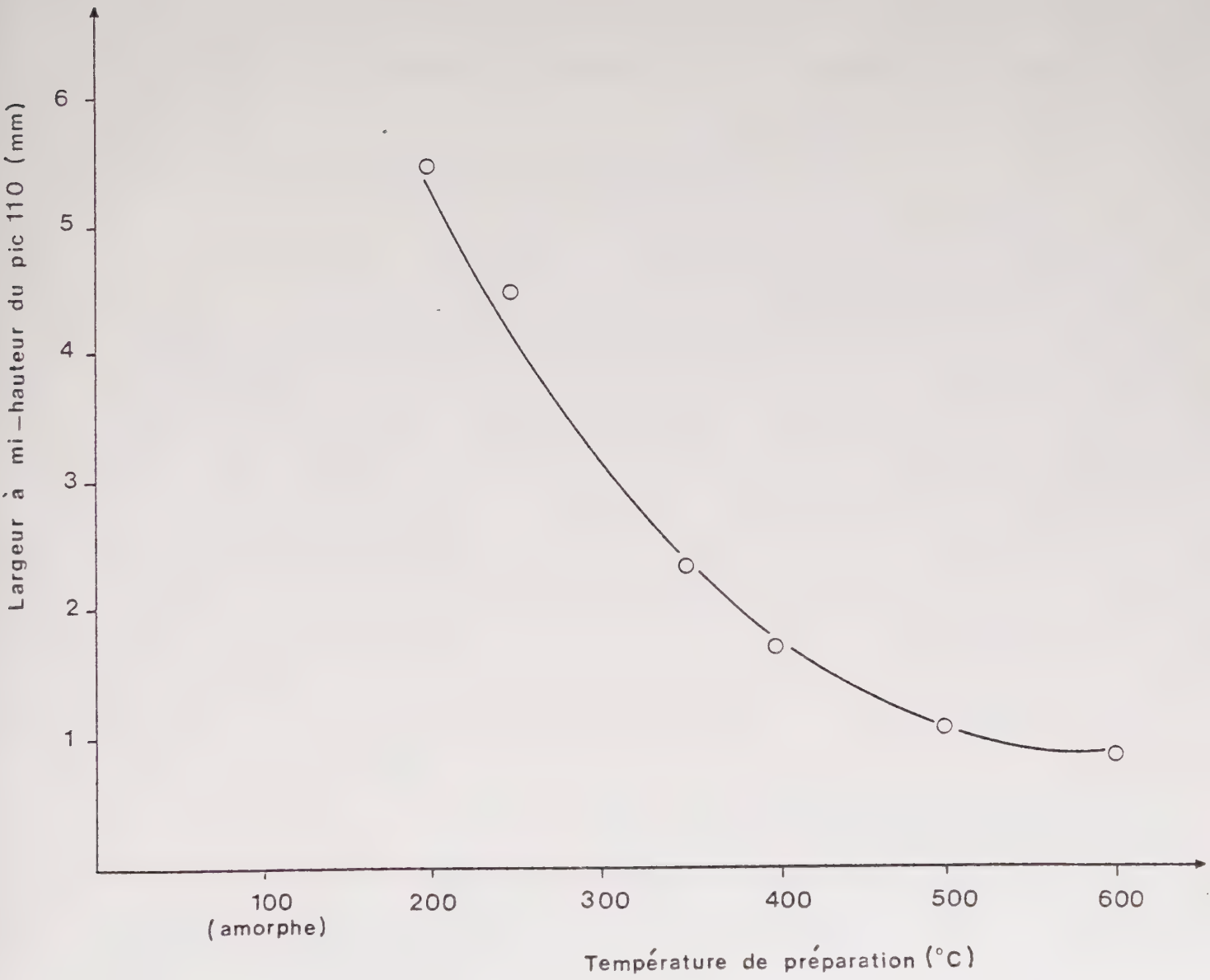


Fig. 3 : Variation de la cristallinité en fonction de la température de préparation des échantillons.

La surface spécifique des échantillons a été obtenue par la méthode BET ; elle diminue régulièrement quand leur température de préparation augmente (fig. 4). Une relation linéaire a pu être établie entre la teneur en eau d'hydratation et la surface spécifique des produits préparés entre 200°C et 600°C,

$E = 1,49 \times 10^{-5} S - 1,7 \times 10^{-4}$

E : eau d'hydratation (mole par g de SnO_2)

S : surface spécifique (m^2/g)

ceci semble indiquer que l'eau d'hydratation entoure les cristallites sous les formes énumérées précédemment ; son élimination peut donc se faire sans fissurer les cristallites. Notre représentation est en accord avec les données bibliographiques (39 - 42).

Nature de l'acidité de Brönstedt

La figure 5 montre que le nombre d'équivalents H^+ par gramme de SnO_2 diminue régulièrement quand la température de préparation augmente.

Cette acidité de Brönstedt, mise en évidence par la méthode de De Mourgues (61), ne peut pas être due à des molécules d'eau adsorbée sur des sites acides de Lewis, ceux-ci n'existant pas sur le dioxyde d'étain chauffé dans l'air (44). Cette acidité ne peut être attribuée qu'à des groupes hydroxyles de surface bien qu'elle n'ait pas été mise en évidence dans les conditions des études de spectroscopie IR (45, 48).

Il a été possible d'établir une relation linéaire entre l'acidité de Brönstedt et la surface spécifique, pour des produits préparés entre 200°C et 600°C :

$A = (1,4 \times 10^{-6} \times S) + (4 \times 10^{-5})$

A : Nombre d'équivalents H^+ par g. de SnO_2

S : Surface spécifique (m^2/g)

Fig. 4 : Variation de la surface spécifique des échantillons en fonction de leur température de préparation.

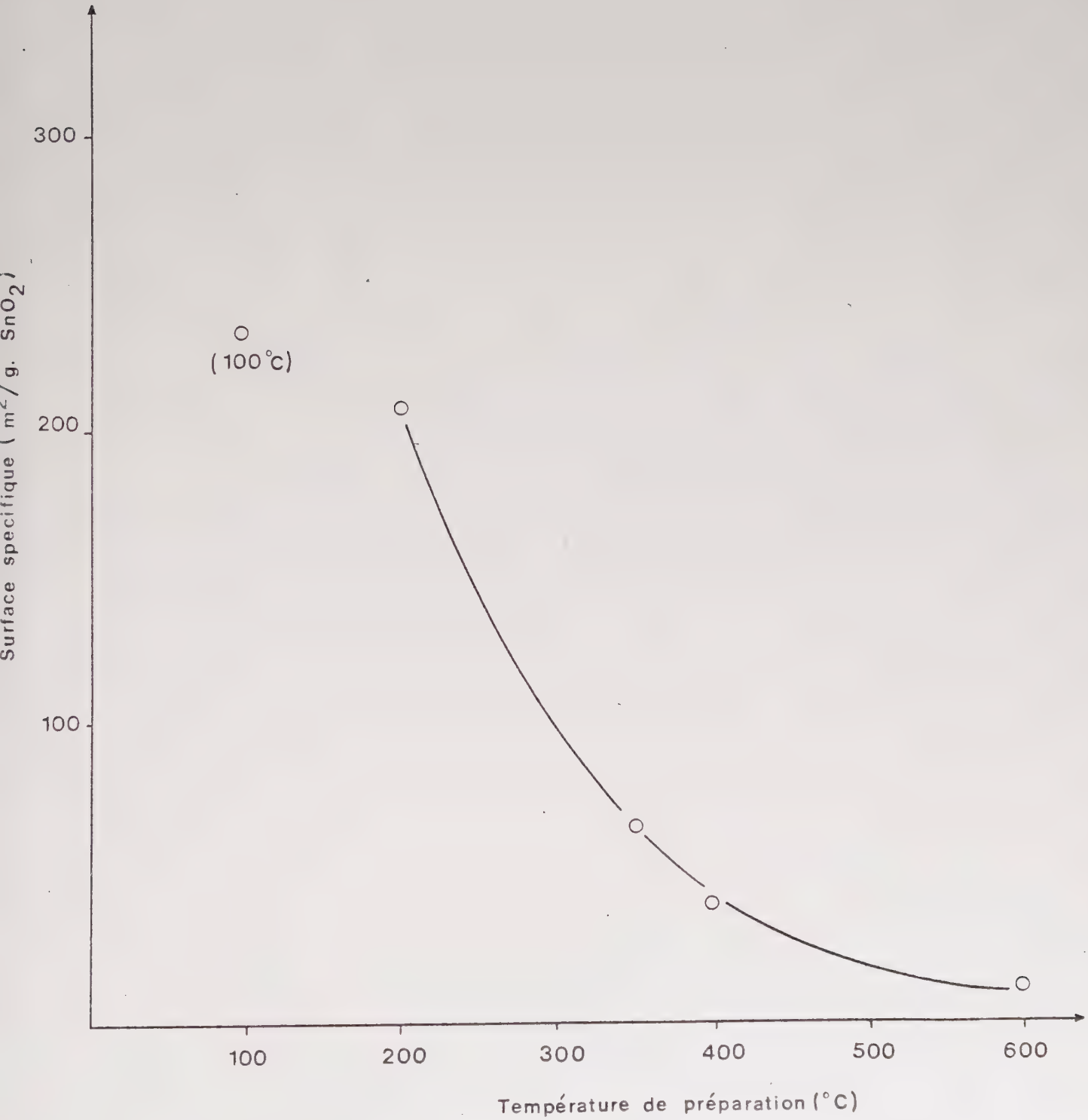
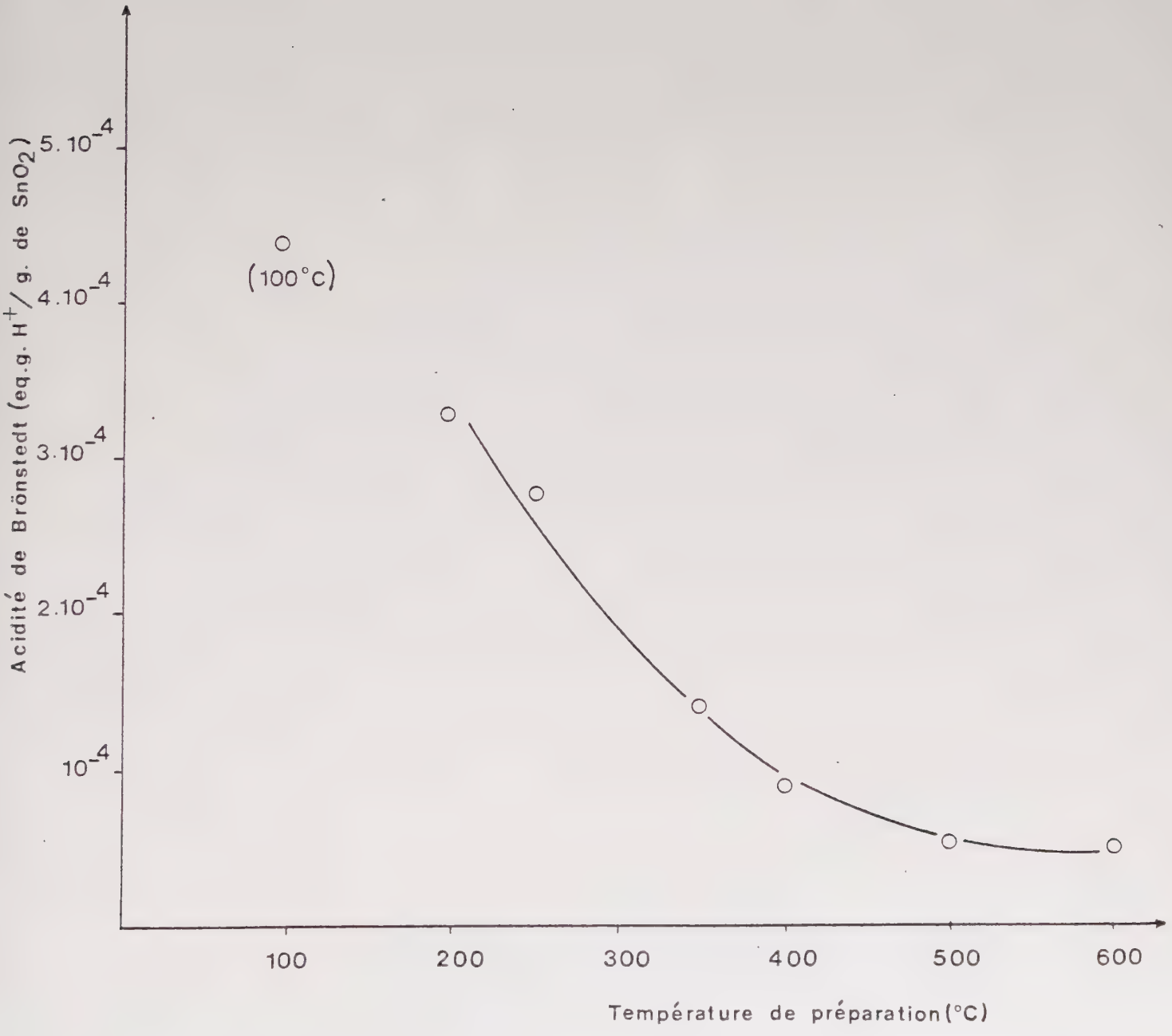


Fig. 5 : Variation de l'acidité de Brönstedt en fonction de la température de préparation des échantillons.



Une telle relation peut caractériser l'acidité due aux groupes hydroxyles, ceux-ci s'éliminant par condensation lorsque la surface spécifique diminue.

Evolution de la sélectivité en fonction de la température de préparation.

Il apparaît, d'après la figure 6, que la sélectivité du dioxyde d'étain vis à vis de la séparation Fe^{3+}/Cu^{2+} dépend de son traitement thermique. Les produits préparés à 100°C, 200°C et 250°C sont peu sélectifs : les coefficients de distribution de l'ion Fe^{3+} sont de l'ordre de 100 et ceux de l'ion Cu^{2+} de l'ordre de 15. Les produits préparés à des températures supérieures à 350°C sont plus sélectifs : le coefficient de distribution de Fe^{3+} est environ 400, celui de l'ion Cu^{2+} est de 3. Le coefficient de distribution de l'ion Fe^{3+} diminue rapidement pour les produits préparés entre 350°C et 600°C.

Dans le cas d'une séparation chimique Fe^{3+}/Cu^{2+}, la meilleure température de préparation se situera autour de 350°C ; le problème de la capacité de rétention s'ajoute à celui de la sélectivité et sera abordé dans les chapitres suivants.

Après avoir obtenu ces renseignements sur la structure de notre produit, nous étudierons les mécanismes de rétention de certains ions.

II.2. - Etude de la rétention des ions divalents de la première série de transition (Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+})

6a_ Cœfficient de distribution de Fe^{3+}

6b_ Cœfficient de distribution de Cu^{2+}

6c_ Sélectivité : $K_D(Fe^{3+}) / K_D(Cu^{2+})$

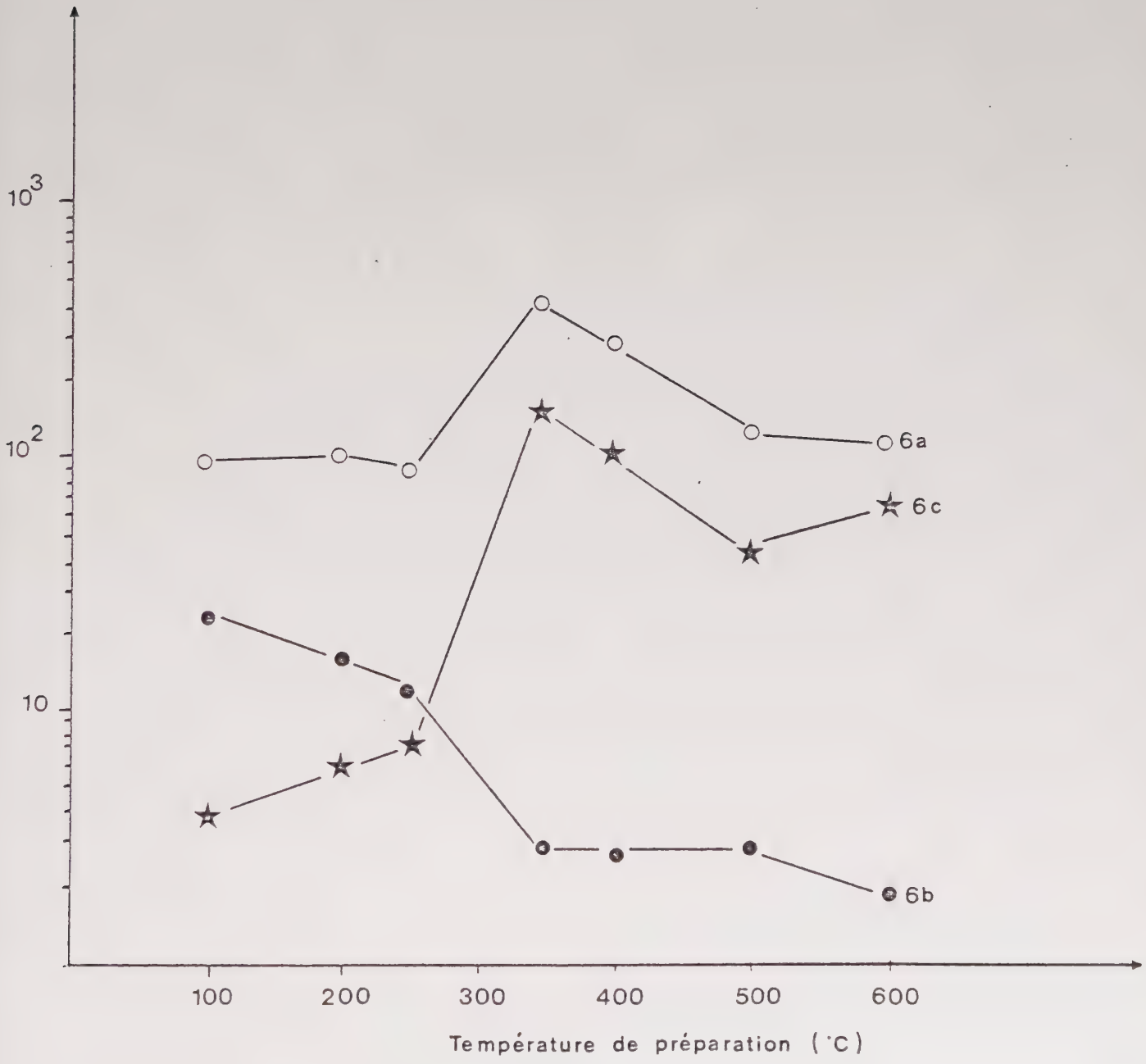


Fig. 6 : Etude de la sélectivité vis à vis de la séparation Fe^{3+}/Cu^{2+} en fonction de la température de préparation des échantillons.

II.2.1. Etude du solide après fixation

II.2.1.1. Relation entre la capacité de rétention des ions M^{2+} et l'acidité de Brönstedt des différents échantillons.

Les produits utilisés sont ceux qui ont été chauffés à différentes températures et dont les acidités de Brönstedt sont données sur la figure 5.

Les rapports $\frac{\text{capacité en } M^{2+}}{\text{Acidité de Brönstedt}} = \frac{(M)}{(A)}$ sont présentés sur le tableau 4.

La valeur moyenne des rapports $\frac{(M)}{(A)}$ est 0,57 pour l'ion Cu^{2+} et 0,25 pour les autres ions. Ces ions divalents Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+} sont échangeables par un quart des protons acides dosés, dans nos conditions expérimentales (μ = 0,1 ; pH = 3 - 4). L'ion Cu^{2+} se distingue de ce groupe puisqu'à pH 2 - 3, il est échangeable par la moitié des protons acides dosés.

II.2.1.2. Résultats obtenus en ESCA.

Le mode opératoire utilisé est présenté en annexe expérimentale.

Le rapport du nombre de cations fixés au nombre d'atomes d'étain, dans la couche superficielle est estimé à :

Mn : 1 (valeur choisie arbitrairement)

Cu : 3,5 $\pm$ 0,9

Zn : 1,6 $\pm$ 0,4

Ni : 1,2 $\pm$ 0,3

Les mêmes rapports, déterminés à l'aide de traceurs radioactifs, sont les suivants :

TABLEAU 4

Température de préparation de l'échantillon	100°C	200°C	250°C	400°C	500°C	600°C	TDO
Acidité de Brönstedt (A) (Nb éq. H^+ par g SnO_2)	$4,4 \times 10^{-4}$	$3,3 \times 10^{-5}$	$2,8 \times 10^{-4}$	$8,9 \times 10^{-5}$	$5,2 \times 10^{-5}$	$5,2 \times 10^{-5}$	$5,0 \times 10^{-5}$
$\frac{(Cu)}{(A)}$ (Nb ion g Cu^{2+} par g SnO_2) / (Nb éq. H^+ par g SnO_2	0,86	0,57	0,50	0,57	0,58	0,48	0,55
$\frac{(Zn)}{(A)}$ (Nb ion g Zn^{2+} par g SnO_2) / (Nb éq. H^+ par g SnO_2)	-	0,17	-	0,34	0,24	0,24	0,25
$\frac{(Co)}{(A)}$ (Nb ion g Co^{2+} par g SnO_2) / (Nb éq H^+ par g SnO_2)	-	-	-	-	-	-	0,25
$\frac{(Ni)}{(A)}$ (Nb ion g Ni^{2+} par g SnO_2) / (Nb éq. H^+ par g SnO_2)	-	-	-	-	-	-	0,25
$\frac{(Mn)}{(A)}$ (Nb ion g Mn^{2+} par g SnO_2) / (Nb éq. H^+ par g SnO_2	-	-	-	-	-	-	0,25

Mn : 1 (valeur choisie arbitrairement)

Cu : 2,3 $\pm$ 0,7

Zn : 1,1 $\pm$ 0,4

Ni : 1,1 $\pm$ 0,4

Les résultats obtenus par les deux méthodes sont concordants ; nous pouvons en déduire, puisque l'ESCA n'étudie qu'une couche de quelques dizaines d'angströms, que ces cations sont localisés à la surface des échantillons.

Caractérisation de l'environnement chimique :

Les énergies de liaison des électrons 2p dans les différents composés sont présentées sur la figure 7 .

Les cations fixés ont une énergie de liaison proche de l'oxyde et de l'hydroxyde pour le zinc et proche de l'hydroxyde dans le cas du nickel (il existe un écart de 1,8 eV entre NiO et $Ni(OH)_2$). La raie Cu 2p du cuivre fixé sur SnO_2 est accompagnée de satellites, caractéristiques d'un cuivre divalent et a une position voisine de celle de l'oxyde cuivreux et du métal : le cuivre fixé est sous forme de cations bivalents dans un environnement chimique peu électronégatif. Son spectre ne peut s'identifier à celui du métastannate de cuivre $CuSnO_3$. Nous pouvons remarquer la position anormale dans les hautes énergies de liaison du pic Auger Cu LMM.

Ces observations seraient en accord avec une liaison du type M^{2+} —— O —— Sn< . La présence d'eau de solvatation entourant les ions divalents après leur fixation se manifeste par l'apparition d'un épaulement vers les hautes énergies de liaison sur le pic O1 s (cf. tableau 5).

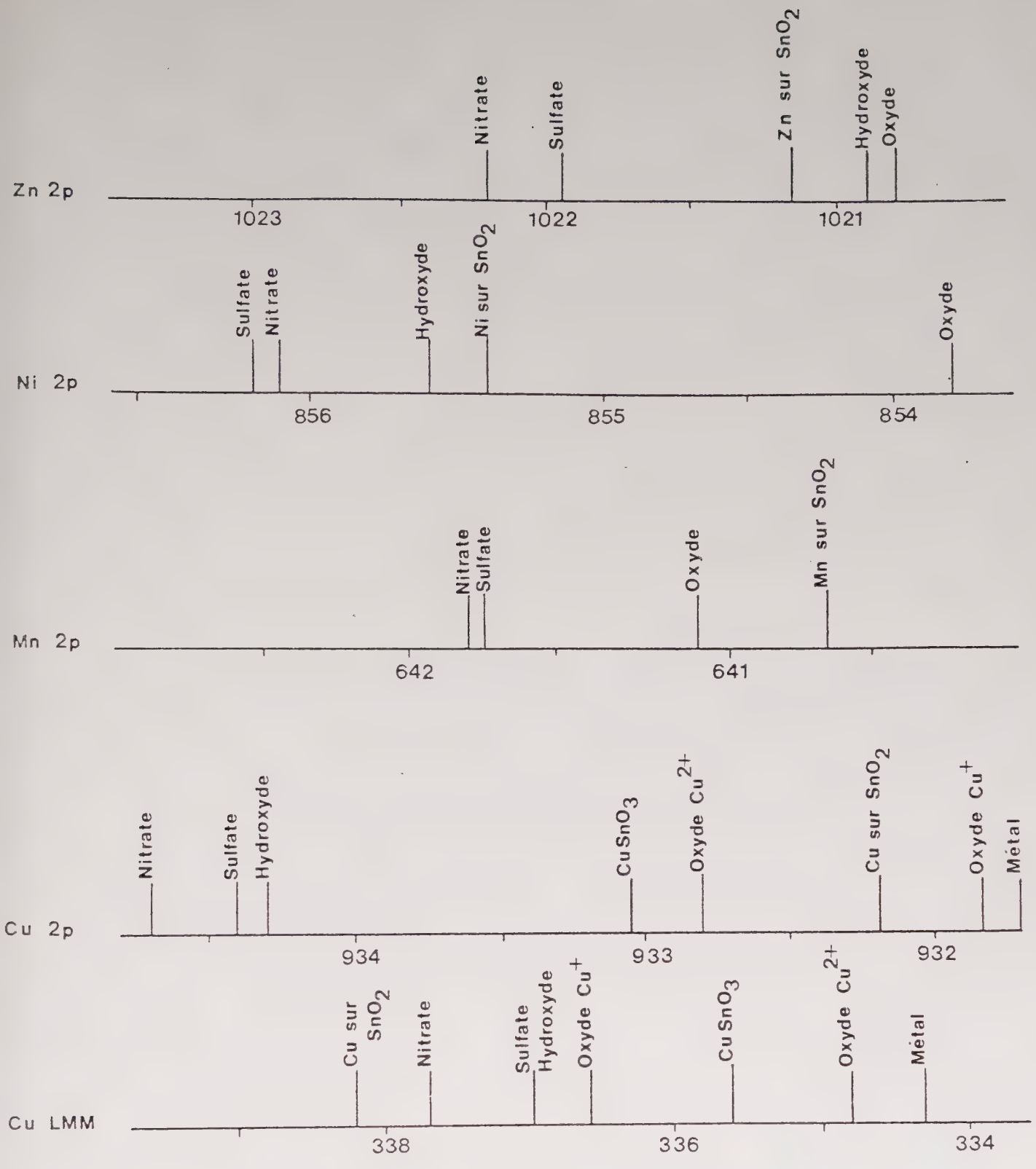


Fig. 7 : Energies de liaisons des électrons 2p dans les différents composés.

TABLEAU 5

LARGEUR A MI-HAUTEUR DU PIC O1 s	COMPOSE
2,5 eV	SnO_2
3 eV	$SnO_2 + Mn^{2+}$
2,75 eV	$SnO_2 + Zn^{2+}$

Cet épaulement demeure même après un long séjour de l'échantillon dans l'appareil, montrant la stabilité de l'eau liée à la surface des échantillons dans les conditions expérimentales (50°C, 4×10^{-6} Torr).

Des échantillons de SnO_2 ayant fixé du cuivre ont été chauffés à l'air pendant 1 heure à 900°C ; l'analyse thermogravimétrique a montré que toute l'eau était éliminée après 820°C et que le départ d'eau d'hydratation était irréversible. Après ce chauffage, il n'y a aucune modification du spectre des raies Cu 2p et Cu LMM. Ces résultats indiquent que le cuivre est fixé sous forme très stable, que la liaison Cu^{2+} —— O —— Sn< n'est pas perturbée par la présence de l'eau d'hydratation.

II.2.1.3. Etude du taux de recouvrement

Comme l'ont montré les résultats obtenus par ESCA, les ions fixés semblent localisés à la surface des cristallites de SnO_2. Il est possible de calculer le taux de recouvrement maximum de la surface du dioxyde d'étain, par les ions Cu^{2+}, Co^{2+} et Zn^{2+}, dans nos conditions d'étude (μ = 0,1 ; pH = 2 - 4). La surface spécifique des différents échantillons, déterminée suivant la méthode BET, est présentée sur la figure 4. Nos résultats sont présentés dans le tableau 6. Les taux de recouvrement moyens sont :

$1,4 \times 10^{-6}$ ion. g par m^2 pour l'ion Cu^{2+}

$6,6 \times 10^{-7}$ ion. g par m^2 pour l'ion Zn^{2+}

$7,0 \times 10^{-7}$ ion. g par m^2 pour l'ion Co^{2+}.

Ce taux de recouvrement peut être limité soit par le nombre de protons acides échangeables dans nos conditions, soit par l'encombrement stérique des ions solvatés. D'après les travaux de James et Healy relatifs à la rétention de l'ion Co^{2+} sur les oxydes TiO_2 et SiO_2 (33, 34), il semble que dans ce cas la capacité d'échange soit limitée par le recouvrement d'une monocouche, l'ion étant sous l'une des formes suivantes :

- soit un ion entouré de sa sphère d'eau de coordination interne
- soit un ion entouré de ses sphères d'eau de coordination interne et externe.

Dans notre cas, la présence d'eau de solvatation entourant les ions divalents après leur fixation a pu être observée en ESCA. (cf. § II.2.1.2.).

TABLEAU 6

TEMPERATURE DE PREPARATION	100°C	200°C	350°C	400°C	600°C
Taux de recouvrement (Nb. d'ion.g Cu^{2+} par m^2)	$1,6 \times 10^{-6}$	$0,9 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-6}$	$1,3 \times 10^{-6}$	$1,9 \times 10^{-6}$
Taux de recouvrement (Nb. d'ion.g Zn^{2+} par m^2)	-	$2,7 \times 10^{-7}$	-	$7,7 \times 10^{-7}$	$9,5 \times 10^{-7}$
Taux de recouvrement (Nb. d'ion.g Co^{2+} par m^2)	-	$4,1 \times 10^{-7}$	-	$6,4 \times 10^{-7}$	$9,5 \times 10^{-7}$

L'analyse thermogravimétrique nous a permis de mettre en évidence l'eau d'hydratation (eau liée) contenue dans des échantillons de dioxyde d'étain avant et après avoir fixé les ions divalents Cu^{2+}, Zn^{2+} et Co^{2+}.

Nos résultats sont présentés dans le tableau 7.

Il apparaît dans tous les cas que la quantité d'eau d'hydratation est plus importante après la fixation des ions M^{2+} qu'elle ne l'était avant. Ceci confirme que ces ions sont fixés entourés d'un cortège de solvatation.

Si l'on suppose que le taux de recouvrement n'est limité que par l'encombrement stérique de ces ions solvatés, nous pouvons évaluer le nombre de sphères d'eau de coordination qui entoureraient ces ions.

La sphère de coordination interne de ces ions est constituée de 6 molécules d'eau disposées en symétrie octaédrique autour de l'ion M^{2+} (64). Si l'on considère que ces molécules d'eau sont des sphères de rayon r_{H_2O} égal à 1,48 Å et tangentes à l'ion M^{2+}, le rayon de la sphère de coordination interne est égal à $(r_{M^{2+}} + 2r_{H_2O})$. Le taux de recouvrement de l'ion entouré de sa sphère de coordination interne est égal à $4,4 \times 10^{-6}$ ion.g par m^2.

L'ion entouré de ses deux sphères de coordination occuperait une sphère de rayon $(r_{M^{2+}} + 4r_{H_2O})$. Le taux de recouvrement correspondant à une monocouche de l'ion sous cette forme serait $1,4 \times 10^{-6}$ ion.g par m^2. D'après la valeur trouvée pour le taux de recouvrement moyen de l'ion Cu^{2+}, celui-ci pourrait être fixé à la surface entouré de ses sphères de coordination interne et externe ; la capacité d'échange serait alors limitée par une monocouche.

TABLEAU 7

ECHANTILLON (préparation)	EAU D'HUMIDITE		EAU D'HYDRATATION	
	Zone de départ	Quantité	Zone de départ	Quantité
Echantillon de dioxyde d'étain a) ayant séjourné dans l'eau permutée b) étant séché à l'air à 25°C pendant deux jours	25°C - 100°C	$3,0 \times 10^{-4}$ mole/g	200°C - 835°C	$3,7 \times 10^{-4}$ mole/g
Echantillon de dioxyde d'étain a) ayant séjourné dans une solution de Cu^{2+} 10^{-2}M b) étant rincé à l'eau permutée c) étant séché à l'air à 25°C pendant deux jours La quantité de Cu^{2+} fixée est $2,7 \times 10^{-5}$ ion.g/g	25°C - 105°C	$3,3 \times 10^{-4}$ mole/g	160°C - 805°C	$5,3 \times 10^{-4}$ mole/g
Echantillon de dioxyde d'étain a) ayant séjourné dans une solution de Zn^{2+} 10^{-2}M b) étant rincé à l'eau permutée c) étant séché à l'air à 25°C La quantité de Zn^{2+} fixée est $1,25 \times 10^{-5}$ ion.g/g	25°C - 100°C	$2,7 \times 10^{-4}$ mole/g	185°C - 960°C	$4,8 \times 10^{-4}$ mole/g
Echantillon de dioxyde d'étain a) ayant séjourné dans une solution de Co^{2+} 10^{-2}M b) étant rincé à l'eau permutée c) étant séché à l'air à 25°C La quantité de Co^{2+} fixée est $1,25 \times 10^{-5}$ ion.g/g	25°C - 120°C	$4,9 \times 10^{-4}$ mole/g	180°C - 905°C	$6,8 \times 10^{-4}$ mole/g

Dans le cas des ions Zn^{2+} et Co^{2+}, si nous considérons que la capacité d'échange est limitée par le recouvrement d'une monocouche, l'ion serait sous forme : un ion entouré de sa sphère d'eau de coordination interne et de deux sphères d'eau de coordination externes, le taux de recouvrement correspondant étant $6,5 \times 10^{-7}$ ion.g par m^2.

Il semble peu probable que l'ion en solution soit entouré de 3 sphères d'eau de coordination. L'encombrement stérique ne semble pas limiter dans ce cas le taux de recouvrement ; celui-ci serait alors limité par le nombre de protons échangeables par les ions Zn^{2+} et Co^{2+}.

II.2.2. Etude thermodynamique de la réaction d'échange d'ions $M^{2+} \rightleftharpoons H^+$ entre une solution aqueuse et le dioxyde d'étain.

L'étude a été faite sur le produit commercial TDO.

II.2.2.1. Etude de la réservibilité et de la stoéchiométrie de la réaction.

Si nous écrivons l'équilibre d'échange d'ions sous la forme :

$$M^{2+}_{solution} + \alpha\ H^+_{SnO_2} \rightleftharpoons \alpha\ H^+_{solution} + M^{2+}_{SnO_2}$$

et que nous supposons qu'il soit réversible, nous pouvons lui appliquer la loi d'action de masse :

$$K^\circ = \frac{(M^{2+})_{SnO_2}\ (H^+)^{\alpha}_{solution}}{(M^{2+})_{solution}\ (H^+)^{\alpha}_{SnO_2}}$$

K° : constante thermodynamique d'échange

Le symbole ( ) représente l'activité des espèces.

Les formes $(M^{2+})_{SnO_2}$ et $(H^+)_{SnO_2}$ représentent respectivement les activités des sites du dioxyde d'étain après et avant l'échange ; en première approximation, nous pouvons considérer que leur coefficient d'activité reste le même sous ces deux formes (65), d'où :

$$K'_o = \frac{\left[M^{2+}\right]_{SnO_2} \quad (H^+)^{\alpha}_{solution}}{f_{M^{2+}} \left[M^{2+}\right]_{solution} \left[H^+\right]_{SnO_2} (H^+)^{\alpha-1}_{SnO_2}}$$

K'_o : constante thermodynamique d'échange corrigée.

Le symbole [ ] représente la concentration des espèces. Celle-ci est exprimée en molécules - g par litre de suspension.

$f_{M^{2+}}$ est le coefficient d'activité de l'ion M^{2+} ; il est calculé à partir de l'équation de Debye :

$$- \log f = 0{,}505\ Z^2\ \sqrt{\mu}$$

Z : charge de l'ion

μ : force ionique

La force ionique étant maintenue égale à 0,1 par addition de nitrate de sodium*, $f_{M^{2+}}$ est égal à 0,23. Le domaine de pH étudié est 2 à 5 ; la concentration initiale en élément est 10^{-4} M. Dans ces conditions, la quantité $[H^+]_{SnO_2}$ est peu différente de l'acidité de Brönstedt de cet échantillon, soit $1{,}9 \times 10^{-3}$ M.

De l'expression de K'_o nous déduisons :

* Na^+ et NO_3^- ne sont pas fixés sur le dioxyde d'étain dans nos conditions expérimentales.

$$\log \frac{[M^{2+}]_{SnO_2}}{[M^{2+}]_{solution}} = \log \left(K'_o \times f_{M^{2+}} \times [H^+]_{SnO_2} \times (H^+)^{\alpha-1}_{SnO_2} \right) + \alpha \, pH$$

L'expression $\left(K'_o \times f_{M^{2+}} \times [H^+]_{SnO_2} \times (H^+)^{\alpha-1}_{SnO_2} \right)$ est une constante A si l'équilibre d'échange est réversible.

Si nous représentons les isothermes des réactions

$$M^{2+}_{solution} + \alpha \, H^+_{SnO_2} \xrightarrow{①} M^{2+}_{SnO_2} + \alpha \, H^+_{solution}$$

et

$$M^{2+}_{SnO_2} + \alpha \, H^+_{solution} \xrightarrow{②} M^{2+}_{solution} + \alpha \, H^+_{SnO_2}$$

sous la forme :

$$\log \frac{[M^{2+}]_{SnO_2}}{[M^{2+}]_{solution}} = f \, (pH),$$

nous devrions obtenir deux droites confondues, de pente α et d'ordonnée à l'origine A.

Dans le cas des ions Cu^{2+} et Zn^{2+}, les points expérimentaux obtenus pour les réactions ① et ② s'alignent sur une même droite. Pour ces deux ions, la réaction d'échange est réversible ; nous avons supposé qu'elle l'était dans le cas des ions Co^{2+}, Ni^{2+} et Mn^{2+} ; pour ces trois derniers ions, nous avons établi expérimentalement la courbe :

$$\log \frac{[M^{2+}]_{SnO_2}}{[M^{2+}]_{solution}} = f \, (pH)$$

relative à la réaction ①. Dans tous les cas, nous avons obtenu une droite.

La pente de ces droites permet de déterminer la stoechiométrie de la réaction d'échange et à partir de leur ordonnée à l'origine nous pouvons calculer la constante thermodynamique d'échange corrigée K'_o en supposant que :

$$(H^+)^{\alpha-1}_{SnO_2} = f^{\alpha-1}_{H^+} \; [H^+]^{\alpha-1}_{SnO_2}$$

Les valeurs de α et de K'_o trouvées sont présentées dans le tableau 8.

Pour ces cinq ions divalents, la stoechiométrie de la réaction d'échange est de 1 M^{2+} : 1 H^+.

Les valeurs de K'_o se classent comme les valeurs des constantes d'hydrolyse de ces ions divalents :

$$Cu^{2+} \gg Zn^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} \gg Mn^{2+}$$

II.2.2.2. Détermination de l'isotherme d'échange pour l'ion Cu^{2+}.

Les isothermes à 20°C et 80°C sont présentées sur la figure 8 sous la forme classique :

$$\frac{[Cu^{2+}]_{SnO_2}}{[Cu^{2+}]_{SnO_2} + [H^+]_{SnO_2}} = f\left(\frac{[Cu^{2+}]_{solution}}{[Cu^{2+}]_{solution} + [H^+]_{solution}}\right)$$

Nous devons remarquer que la capacité de rétention du dioxyde d'étain à 20°C n'est pas la même qu'à 80°C ; elle est de $1,5 \times 10^{-5}$ ion.g Cu^{2+} par g à 20°C alors qu'à 80°C elle est de $2,2 \times 10^{-5}$ ion.g Cu^{2+} par g. Il semble que de nouveaux sites actifs deviennent accessibles sur le dioxyde d'étain à 80°C. Les deux isothermes sont confondues, aux erreurs expérimentales près ; le mécanisme de fixation est de même nature dans les deux cas et il

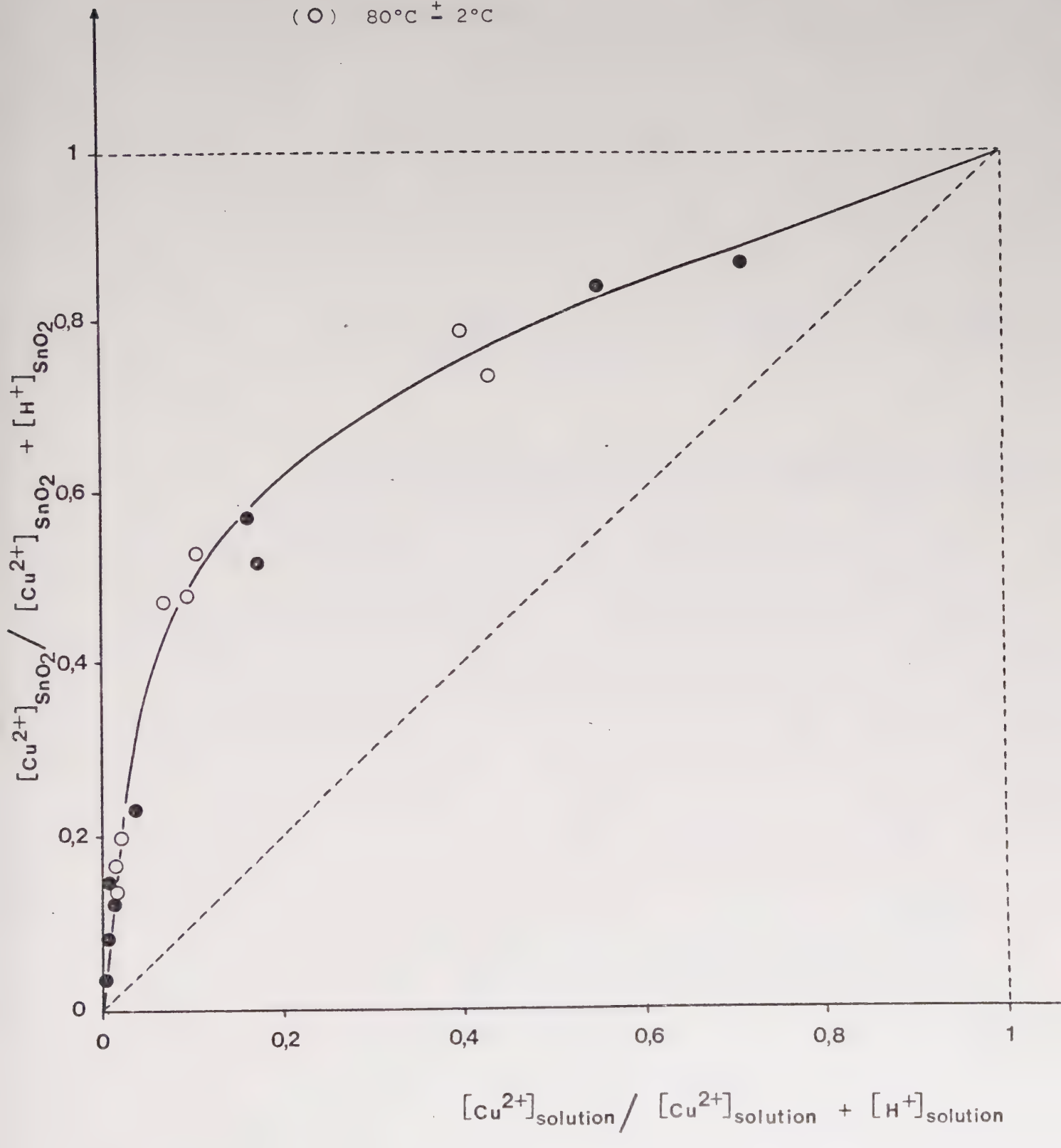
TABLEAU 8

Ion	α	K'_o	r coefficient de régression
Cu^{2+}	0,99	22	0,999
Zn^{2+}	1,2	21	0,990
Co^{2+}	1,2	6,4	0,999
Ni^{2+}	0,9	2,6	0,996
Mn^{2+}	1,2	3,0	0,997

Fig.8 : Isotherme de la réaction d'échange : $Cu^{2+}_{solution} + H^{+}_{SnO_2} \rightleftharpoons Cu^{2+}_{SnO_2} + H^{+}_{solution}$

(●) 20°C ± 1°C

(○) 80°C ± 2°C



est très peu influencé par la température.

II.2.2.3. Détermination des constantes thermodynamiques.

Dans le cas de l'échange de l'ion Cu^{2+}, la constante thermodynamique d'échange corrigée K'_o de l'équilibre, définie précédemment peut être également obtenue par l'équation de Gaines et Thomas

$$\log K'_o = \int_{y=0}^{y=1} \log K' \, dy$$

$$y = \frac{[Cu^{2+}]_{SnO_2}}{[Cu^{2+}]_{SnO_2} + [H^+]_{SnO_2}}$$, pourcentage de cuivre échangé

K', constante d'échange calculée qui dépend du pourcentage de cuivre échangé.

A 20°C et à 80°C, nous avons pu représenter la variation de log K' en fonction de y sous forme d'une droite ; la valeur de K'_o est obtenue graphiquement (66).

A 20°C $\pm$ 1°C, l'équation de la droite est :

$$\log K' = - 8,9 \times 10^{-3} \, y + 1,7$$

Dans ce cas, le coefficient de régression est égal à 0,96.

Ce type de variation montre que l'affinité du dioxyde d'étain pour l'ion Cu^{2+} décroît de façon très régulière lorsque la quantité de cuivre échangé augmente.

La valeur de $(K'_o)_{20}$ déterminée est égale à 22, ce qui est en accord avec le résultat précédent.

A 80°C $\pm$ 2°C, l'équation de la droite est :

$\log K' = - 3,5 \times 10^{-3} y + 1,6$

Le coefficient de régression r est égal à 0,75.

Les points expérimentaux sont moins bien alignés que dans le cas précédent. Nous pouvons cependant constater que l'affinité décroît moins vite en fonction de la quantité de cuivre échangé ; si nous relions cette remarque à l'augmentation de capacité dans ces conditions, tout se passe comme si des sites nouveaux n'étaient échangés que lorsque les autres le sont, ces sites nouveaux pourraient être des groupes hydroxyles moins acides que ceux qui sont échangeables à 20°C.

La valeur de $(K'_o)_{80}$ déterminée est égale à 28.

La variation de l'énergie libre standard est donnée par la relation :

$$\Delta G^\circ_t = - RT \log K_o$$

Nous effectuons ce calcul avec K'_o

A 20°C, $\Delta G^\circ_{20} = - 1790$ cal/mole

A 80°C, $\Delta G^\circ_{80} = - 2326$ cal/mole.

D'après la relation : $\Delta G^\circ_t = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$, nous pouvons déduire les valeurs de ΔH° et ΔS° en considérant que l'enthalpie standard de réaction, ΔH° reste constante entre 20°C et 80°C :

$\Delta H^\circ = 770$ cal/mole

$\Delta S^\circ = 9$ cal/mole. $^\circ K$

Ces résultats, bien que peu précis mettent en évidence que cette réaction d'échange est faiblement endothermique ; ceci est en accord avec le faible effet de l'élévation de température sur l'isotherme d'échange.

Dans ce cas d'échange d'ions sur oxyde minéral, les phénomènes qui peuvent contribuer à la variation d'énergie libre sont les interactions chimiques entre les ions échangés et les groupements fonctionnels ; en première approximation, nous pouvons écrire :

$$\log K'_o = pK_{\text{complexes après échange}} - pK_{\text{complexes avant échan}}$$

La réaction d'échange est schématisée comme suit :

$$\gamma Sn - OH + Cu^{2+} \rightleftarrows \left[\gamma Sn - O - Cu\right]^{+} + H^{+}$$

La valeur moyenne de la constante de dissociation K_H de la forme complexe $\gamma Sn - OH$, donnée par l'expression suivante :

$$K_H = \frac{(\gamma Sn - O^{\ominus})\ (H^{\oplus})}{(\gamma Sn - OH)}$$

a été déterminée lors d'un dosage acide-base par la soude (63) ; elle est égale à $10^{-5,1}$ à 20°C. Nous pouvons déduire la valeur de la constante de dissociation K_{Cu} de la forme complexe $\left[\gamma Sn - O - Cu\right]^{+}$:

$$\log K'_o = pK_{Cu} - pK_H$$

$$pK_{Cu} = 6,4$$

La forte affinité du dioxyde d'étain pour le cuivre peut être attribuée à la formation d'une forme chimique complexe plus stable. A titre de comparaison, la valeur de K'_o relative à la réaction d'échange d'ions du cuivre sur l'alumine θ est égale à $1,5 \times 10^{-3}$ (65). Cette très faible affinité de l'alumine pour le cuivre peut être expliquée par la faible acidité de cet oxyde hydraté ; le pH du point isoélectrique est égal à 8,7 (68).

Pour les autres ions divalents, nous avons calculé par une méthode analogue le pK_M, constante de dissociation de la forme chimique complexe $\left[\diagup\!\diagdown Sn \text{ —— } O \text{ —— } M\right]^+$. Nos résultats sont présentés dans le tableau 9 . K_{MOH} est la constante de dissociation de la forme $\left[M \text{ —— } OH\right]^+$

$$K_{MOH} = \frac{(M^{2+})\ (OH^-)}{(MOH^+)}$$

Les formes chimiques complexes $\left[\diagup\!\diagdown Sn \text{ —— } O \text{ —— } M\right]^+$ sont moins stables que les formes hydroxylées $\left[M \text{ —— } OH\right]^+$, ce qui exclut totalement, dans le cas de ces ions, les phénomènes d'hydrolyse, dans nos conditions. Les valeurs de pK_M et pK_{MOH} suivent le même ordre, ce qui confirme que lors de l'échange d'ions, c'est la liaison M^{2+} —— O qui se forme.

II.2.3. Proposition d'un mécanisme d'échange

Lors de cette étude, nous avons mis en évidence que l'acidité de Brönstedt du dioxyde d'étain était vraisemblablement due à des groupes hydroxyles de surface ; la moitié de ces protons acides

TABLEAU 9

Ion	pK_M	pK_{MOH} (26, 67)
Cu^{2+}	6,4	11,1
Zn^{2+}	6,4	10,7
Co^{2+}	5,9	8,1
Ni^{2+}	5,5	7,1
Mn^{2+}	5,5	5,1

participent à l'échange avec l'ion Cu^{2+} et le tiers de ces protons est échangeable avec les autres ions divalents (Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}).

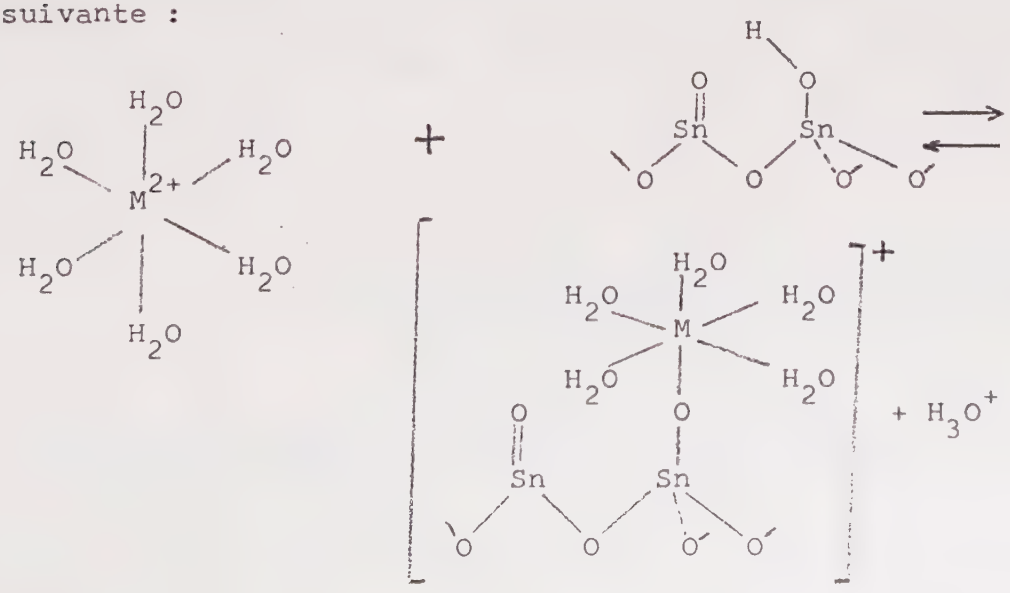
La stoéchiométrie de la réaction d'échange est, dans tous les cas, 1 M^{2+} : 1 H^{+}.

Dans nos conditions expérimentales, pH = 2 à 4, les formes hydroxylées des ions divalents sont en concentrations négligeables en solution par rapport à la forme M^{2+}. Nous pouvons donc considérer que la forme échangée est M^{2+}.

Les résultats obtenus par ESCA et par analyse thermogravimétrique montrent que les ions divalents sont fixés sur le dioxyde d'étain sous forme solvatée (entourés de une à deux sphères d'eau de coordination).

D'après les résultats ESCA, il semble que la présence ou l'absence de ces molécules d'eau ne modifie pas la liaison M^{2+} —— SnO_2 ; dans le schéma du mécanisme d'échange proposé, l'ion M^{2+} sera directement lié à l'oxygène du groupe $\rangle Sn$ —— O^-.

Si nous considérons que l'ion M^{2+} est entouré d'une sphère d'eau de coordination, nous proposons la réaction d'échange d'ions suivante :



Nous ne faisons pas intervenir les anions NO_3^- lors de la fixation des ions M^{2+} ; il a été montré par dosage en solution (69, 63) et par ESCA que ces anions n'accompagnaient pas les ions M^{2+} lors de leur fixation.

Le déplacement chimique de la raie Cu 2p, mis en évidence par ESCA, est en accord avec le schéma proposé : un ion Cu^{2+} lié par une seule liaison à un oxygène ; en effet, l'ion cuivre est divalent mais dans un environnement de très faible électronégativité (proche de l'oxyde monovalent et du métal). Des études de microélectrophorèse permettraient d'étudier le changement de la charge de surface du dioxyde d'étain après fixation du cuivre divalent (32).

La réaction d'échange d'ions $M^{2+} \rightleftharpoons H^+$ peut être traitée, du point de vue thermodynamique, comme un équilibre réversible du type des échanges d'ions sur les résines organiques ; les constantes thermodynamiques d'échange ont été calculées ainsi que les constantes de dissociation des complexes $\left[\diagup\!\diagdown Sn - O - M\right]^+$; les stabilités de ces complexes suivent le même ordre que les stabilités des formes MOH^+. Le complexe $\left[\diagup\!\diagdown Sn - O - Cu\right]^+$ est plus stable que les autres ; ceci peut expliquer que l'ion Cu^{2+} soit échangeable par des protons non échangeables par les autres ions, ces protons étant d'acidité plus faible.

II.2.4. Etude des déplacements d'ions divalents

II.2.4.1. Etude de la réaction :

$$Cu^{2+}_{solution} + Co^{2+}_{SnO_2} \xrightarrow{①} Cu^{2+}_{SnO_2} + Co^{2+}_{solution}$$

Nos résultats sont présentés sur la figure 9 ;

elle représente la concentration d'ions Cu^{2+} fixés sur le dioxyde d'étain en fonction de la concentration d'ions Co^{2+} déplacés en solution.

La valeur initiale de $[Co^{2+}]_{SnO_2}$ est $4,4 \times 10^{-4}$ M et la valeur finale de $[Cu^{2+}]_{SnO_2}$ est $9,5 \times 10^{-4}$ M.

La courbe 9 montre que lorsque le dioxyde d'étain est saturé en ions Cu^{2+}, tous les ions Co^{2+} sont déplacés en solution : si nous supposons que tous les ions Co^{2+} sont remplacés par des ions Cu^{2+}, il semblerait que les sites échangeables par l'ion Co^{2+} sont échangeables par l'ion Cu^{2+}.

A partir des points expérimentaux, nous proposons une décomposition du mécanisme de déplacement en deux réactions de stoéchiométrie différente :

- quand la concentration en Cu^{2+} fixé sur le dioxyde d'étain est inférieure à $4,7 \times 10^{-4}$ M, 62% des ions Cu^{2+} remplacent les ions Co^{2+} ; 38% des ions Cu^{2+} sont alors fixés sur d'autres sites.
- quand la concentration en Cu^{2+} fixé sur le dioxyde d'étain est supérieure à $4,7 \times 10^{-4}$ M, 20% des ions Cu^{2+} remplacent les ions Co^{2+} ; 80% des ions Cu^{2+} sont alors fixés sur d'autres sites.

Dans la première réaction, l'ion Cu^{2+} se fixe de préférence sur des sites substitués par l'ion Co^{2+} ; dans la seconde réaction, l'ion Cu^{2+} se fixe de préférence sur des sites non échangeables par l'ion Co^{2+}.

D'après le schéma de déplacement que nous proposons, il semble que lorsque la quantité d'ions Cu^{2+} échangés augmente, ceux-ci peuvent se fixer sur des sites non accessibles à l'ion Co^{2+}.

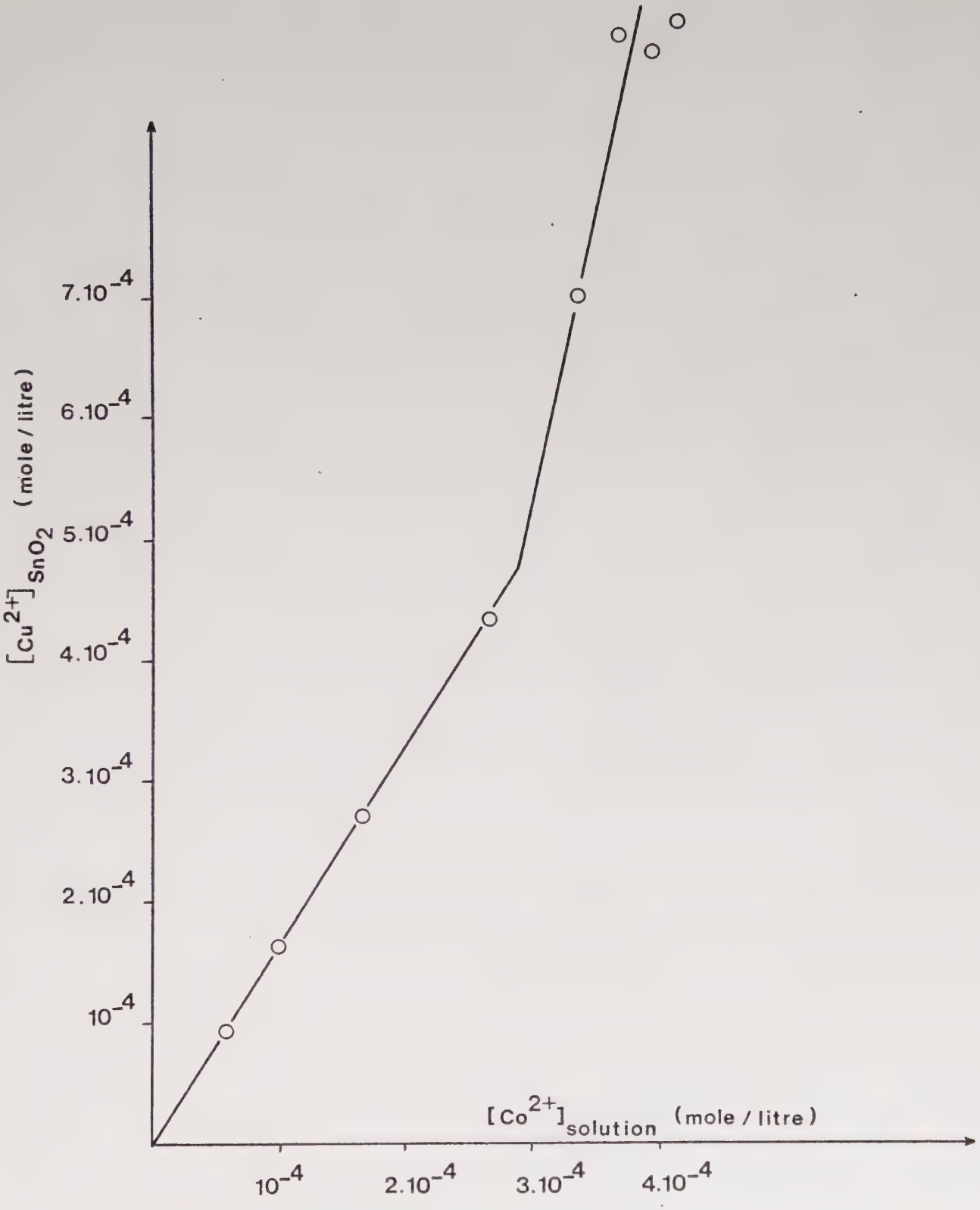


Fig. 9 : Variation de la concentration d'ions Cu^{2+} fixés sur SnO_2 en fonction de la concentration d'ions Co^{2+} déplacés en solution.

II.2.4.2. Etude de la réaction :

$$Co^{2+}_{solution} + Cu^{2+}_{SnO_2} \xrightarrow{②} Co^{2+}_{SnO_2} + Cu^{2+}_{solution}$$

Si nous traçons la courbe $[Co^{2+}]_{SnO_2} = f\left([Cu^{2+}]_{solution}\right)$, nous obtenons une droite de pente 2, passant par l'origine : 50% des ions Co^{2+} remplacent des ions Cu^{2+}. Un ion Co^{2+} se fixe soit sur un site échangé par l'ion Cu^{2+}, soit sur un autre site, sans préférence.

Un site non échangeable par l'ion Cu^{2+} ne le serait pas a fortiori par l'ion Co^{2+}, d'après les conclusions précédentes ; nous pouvons penser que la présence de l'ion Cu^{2+} modifierait l'acidité des sites échangeables du dioxyde d'étain. Cependant, la capacité finale du dioxyde d'étain pour l'ion Co^{2+} est la même que lorsque l'oxyde n'a pas été échangé par l'ion Cu^{2+}.

II.2.4.3. Etude de la réaction :

$$Co^{2+}_{solution} + Mn^{2+}_{SnO_2} \xrightarrow{③} Co^{2+}_{SnO_2} + Mn^{2+}_{solution}$$

Les deux ions Co^{2+} et Mn^{2+} sont échangeables par la même fraction des protons acides du dioxyde d'étain ; l'affinité de l'ion Co^{2+} est supérieure à celle de l'ion Mn^{2+}.

Les capacités initiales en Mn^{2+} et finales en Co^{2+} sont de l'ordre de 5×10^{-4} M.

D'après nos résultats, le déplacement s'effectue suivant un seul mécanisme : 71% des ions Co^{2+} déplacent des ions Mn^{2+}.

Les ions Co^{2+} se fixent de préférence sur des sites échangeables par l'ion Mn^{2+}, cependant 29% des ions Co^{2+} se fixent sur d'autres sites.

II.2.4.4. Etude de la réaction :

$$Mn^{2+}_{solution} + Co^{2+}_{SnO_2} \xrightarrow{④} Mn^{2+}_{SnO_2} + Co^{2+}_{solution}$$

La courbe $[Mn^{2+}]_{SnO_2} = f([Co^{2+}]_{solution})$ est une droite de pente 2, passant par l'origine. Comme dans le cas de la réaction ②, un ion Mn^{2+} se fixe sans préférence sur un site échangé par l'ion Co^{2+} ou sur un autre site.

II.2.4.5. Conclusion :

Les déplacements d'ions divalents ne se font pas stoéchiométriquement 1 pour 1. Les seules remarques qui peuvent être faites, d'après le modèle de déplacement que nous proposons, sont les suivantes :

- un ion déplace préférentiellement un ion d'affinité plus faible plutôt que de se fixer sur un autre site ; c'est le cas de l'ion Cu^{2+} vis à vis de l'ion Co^{2+} et celui de l'ion Co^{2+} vis à vis de l'ion Mn^{2+}

- un ion se fixe sans préférence à la place d'un ion d'affinité plus élevée ou sur un autre site. C'est le cas de l'ion Co^{2+} vis à vis de l'ion Cu^{2+} et de l'ion Mn^{2+} vis à vis de l'ion Co^{2+}.

II.3. Etude de la rétention de l'ion Fe^{3+}

II.3.1. Etude du solide après fixation

II.3.1.1. Relation entre la capacité de rétention et l'acidité de Brönstedt.

Nos résultats sont présentés dans le tableau 10.

TABLEAU 10

Température de préparation	Acidité de Brönstedt (A) Nb éq. H^+ par g SnO_2	Capacité en Fe^{3+}(Fe) Nb Ion.g Fe^{3+} par g SnO_2	$\frac{(Fe)}{(A)}$
100°C	$4,4 \times 10^{-4}$	$2,4 \times 10^{-4}$	$0,5_5$
200°C	$3,3 \times 10^{-4}$	$2,6 \times 10^{-4}$	0,8
250°C	$2,8 \times 10^{-4}$	$3,3 \times 10^{-4}$	1,2
400°C	$8,9 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-4}$	1,7
500°C	$5,2 \times 10^{-5}$	$6,3 \times 10^{-5}$	1,2
600°C	$5,2 \times 10^{-5}$	$6,2 \times 10^{-5}$	1,2

Pour une température de préparation comprise entre 250°C et 600°C, le rapport $\frac{\text{Capacité en } Fe^{3+}}{\text{Acidité de Brönstedt}}$ est égal à environ 1,2.

Pour les produits préparés à 100°C et à 200°C, la quantité de Fe^{3+} fixé est inférieure au nombre de sites acides de Brönstedt dosés.

II.3.1.2. Résultats de l'étude par spectroscopie Mössbauer

Ceux-ci ont été obtenus au Laboratoire de Chimie Nucléaire de l'IN_2P_3 de Strasbourg par Monsieur J.M. Friedt.

Le fer, fixé sur le dioxyde d'étain, est totalement trivalent, dans un environnement très asymétrique. Les distances Fe^{3+} - Fe^{3+} sont très petites, inférieures à celles rencontrées dans le nitrate de fer ; en considérant la faible concentration en fer, la remarque précédente nous permet de conclure à la présence d'agglomérats de Fe^{3+}.

II.3.1.3. Résultats obtenus par ESCA

Le rapport du nombre de cations fixés au nombre d'atomes d'étain dans la couche superficielle est estimée à :

Mn^{2+} : 1 (unités arbitraires)

Fe^{3+} : $3,6 \pm 0,9$

Les mêmes rapports déterminés à l'aide de traceurs radioactifs sont les suivants :

Mn^{2+} : 1 (unités arbitraires)

Fe^{3+} : 15 ± 4

L'écart observé tient à la localisation des cations puisque l'ESCA n'est sensible qu'à la constitution superficielle alors que les traceurs renseignent sur la constitution massique.
Dans ce cas, nous pourrions attribuer cet écart à la présence d'agglomérats superficiels déjà mis en évidence par la spectroscopie Mössbauer, dont seule la surface serait prise en compte, la taille de ces agglomérats étant d'une centaine d'Angströms au minimum.

L'ion Fe^{3+}, après sa fixation a une énergie proche de celle de l'oxyde et de l'hydroxyde (fig. 10).

La largeur à mi-hauteur du pic O1 s est particulièrement élevée : 3,1 eV alors qu'elle n'est que de 2,5 eV pour le SnO_2 seul ; ceci peut être attribué à des molécules d'eau de solvatation entourant les atomes de Fe^{3+}.

II.3.2. Etude thermodynamique de la réaction d'échange

Si nous supposons, comme pour les ions divalents que la réaction d'échange s'écrive :

$$Fe^{3+}_{solution} + \alpha\ H^{+}_{SnO_2} \rightleftharpoons \alpha\ H^{+}_{solution} + Fe^{3+}_{SnO_2}$$

et que celle-ci soit réversible, nous pouvons lui appliquer la loi d'action de masse :

$$K^{\circ} = \frac{(Fe^{3+})_{SnO_2}\ (H^{+})^{\alpha}_{solution}}{(Fe^{3+})_{solution}\ (H^{+})^{\alpha}_{SnO_2}}$$

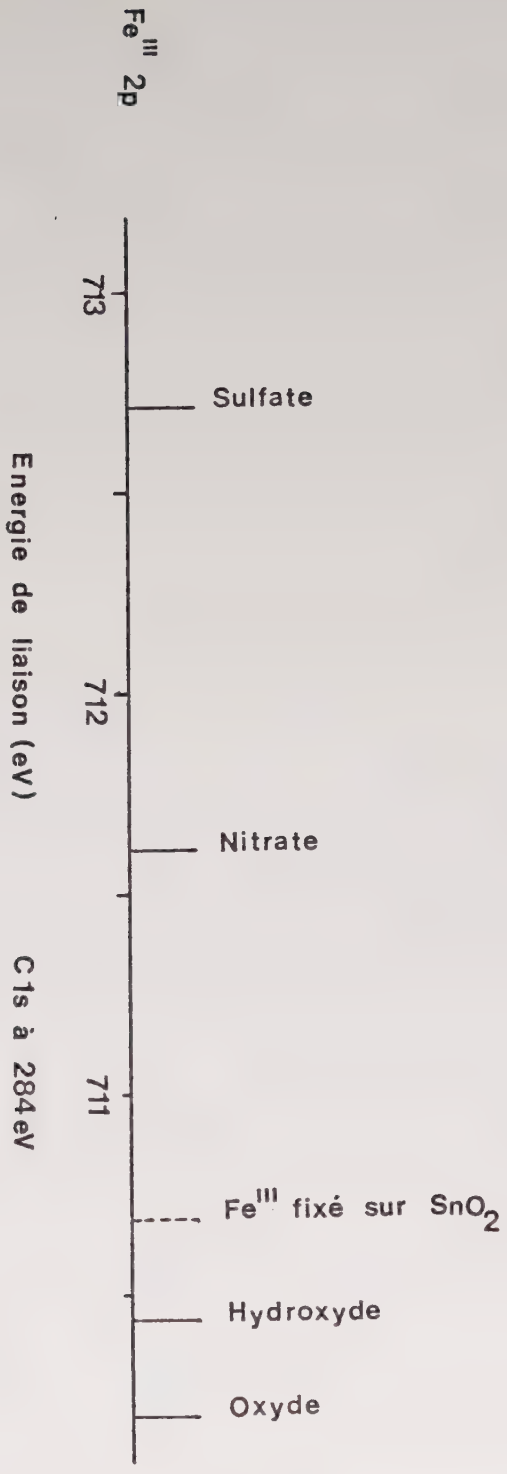


Fig. 10 : Energies de liaison des électrons 2p dans les différents composés de Fe^{III}.

En faisant l'approximation qu'à force ionique $\mu = 5,5$, les coefficients d'activité des espèces sont peu différents de 1, nous pouvons écrire :

$$K'_o = \frac{[Fe^{3+}]_{SnO_2} \quad (H^+)^{\alpha}_{solution}}{[Fe^{3+}]_{solution} \quad (H^+)^{\alpha}_{SnO_2}}$$

Les symboles ( ) et [ ] représentent respectivement les activités et les concentrations des espèces.

Le domaine d'acidité étudié est $10^{-1,5} \leqslant [H^+] \leqslant 10^{-0,5}$;

la concentration initiale en Fe^{3+} est de 10^{-4} M. Dans ces conditions, la quantité $[H^+]_{SnO_2}$ est peu différente de l'acidité de Brönstedt de l'échantillon de dioxyde d'étain soit $1,9 \times 10^{-3}$ M.

D'où la relation :

$$\log \frac{[Fe^{3+}]_{SnO_2}}{[Fe^{3+}]_{solution}} = \log (K'_o \times [H^+]^{\alpha}_{SnO_2}) - \alpha \log [H^+].$$

Si nous représentons les isothermes des réactions :

$$Fe^{3+}_{solution} + \alpha\, H^+_{SnO_2} \xrightarrow{①} Fe^{3+}_{SnO_2} + \alpha\, H^+_{solution}$$

$$Fe^{3+}_{SnO_2} + \alpha\, H^+_{solution} \xrightarrow{②} Fe^{3+}_{solution} + \alpha\, H^+_{SnO_2}$$

sous la forme :

$$\log\left(\frac{[Fe^{3+}]_{SnO_2}}{[Fe^{3+}]_{solution}}\right) = f\,(-\log[H^+])$$

nous devrions obtenir, avec ces hypothèses, deux droites confondues de pente α. La figure 11 montre que l'isotherme de la réaction ① est une droite de pente + 3,2. Nous pouvons en déduire que lorsqu'un ion Fe^{3+} est fixé sur le dioxyde d'étain, trois ions H^+ sont libérés en solution. L'isotherme de la réaction ② n'est pas confondue avec celle de la réaction ① ; cet équilibre d'échange n'est pas réversible.

II.3.3. Proposition d'un mécanisme de fixation

D'après les résultats précédents, il se fixe sur le dioxyde d'étain plus d'ions Fe^{3+} que de H^+ disponibles (cf. tableau 10).

De plus, chaque ion Fe^{3+} fixé libère $3H^+$ en solution ; il semble alors peu probable que le mécanisme d'échange d'ions proposé pour les ions divalents soit applicable dans ce cas.

D'après les études du solide, il semble que le fer soit présent sous forme d'agglomérats après sa fixation ; son déplacement chimique déterminé par l'ESCA est proche de l'hydroxyde. Dans nos conditions expérimentales, l'hydroxyde ne précipite pas.

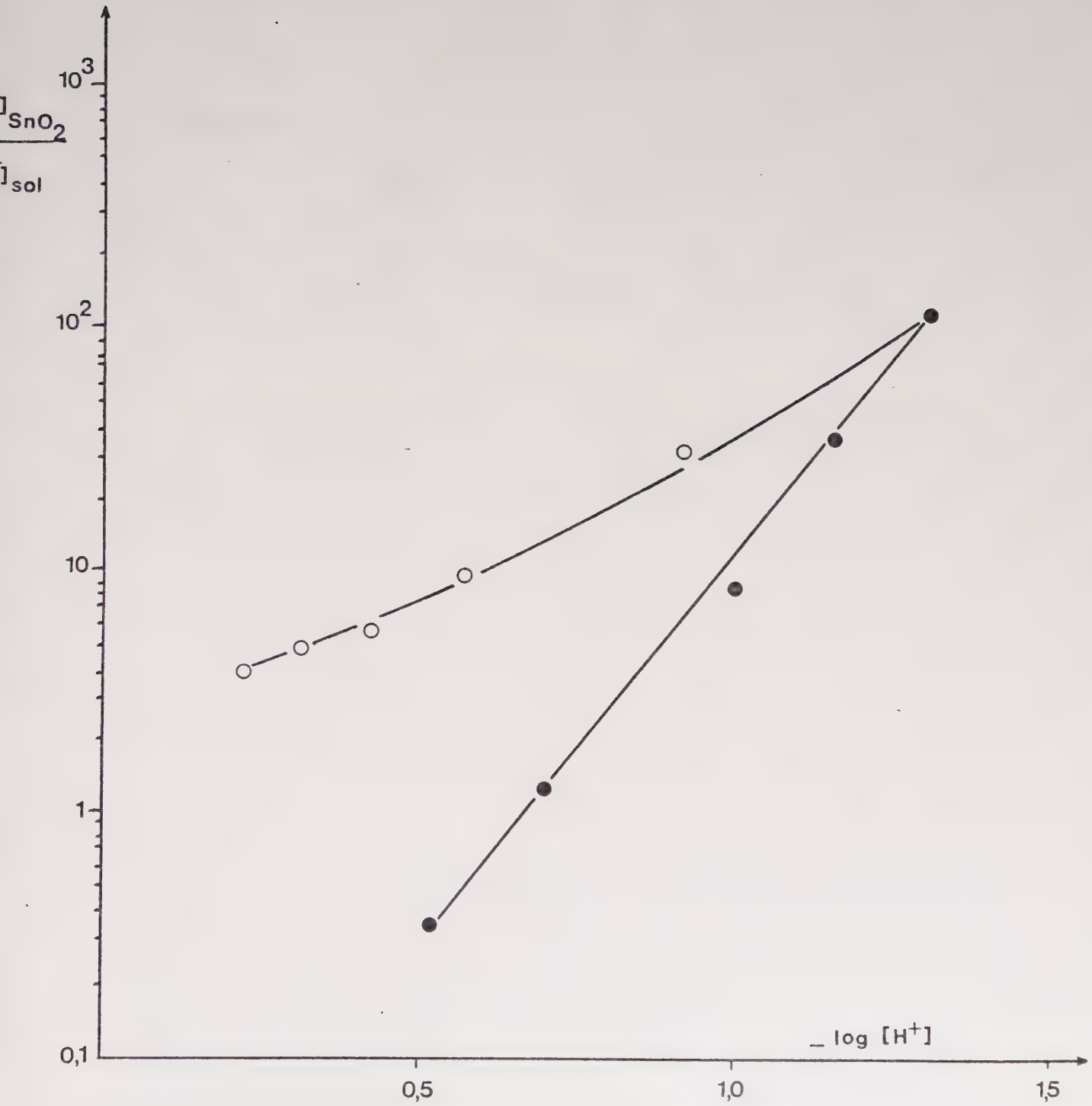
D'après ces considérations, nous proposons un mécanisme de rétention qui fait intervenir l'échange d'ions avec les protons acides du dioxyde d'étain et une réaction d'hydrolyse, puis la croissance des agglomérats par des réactions successives d'échange d'ions et d'hydrolyse :

Fig. 11 : (●) Isotherme de la réaction :

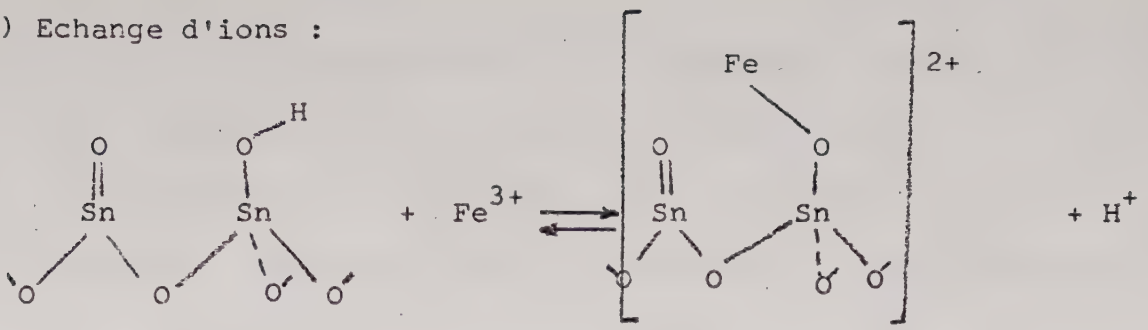
$$Fe^{3+}_{solution} + \alpha H^{+}_{SnO_2} \longrightarrow Fe^{3+}_{SnO_2} + \alpha H^{+}_{solution}$$

(○) Isotherme de la réaction :

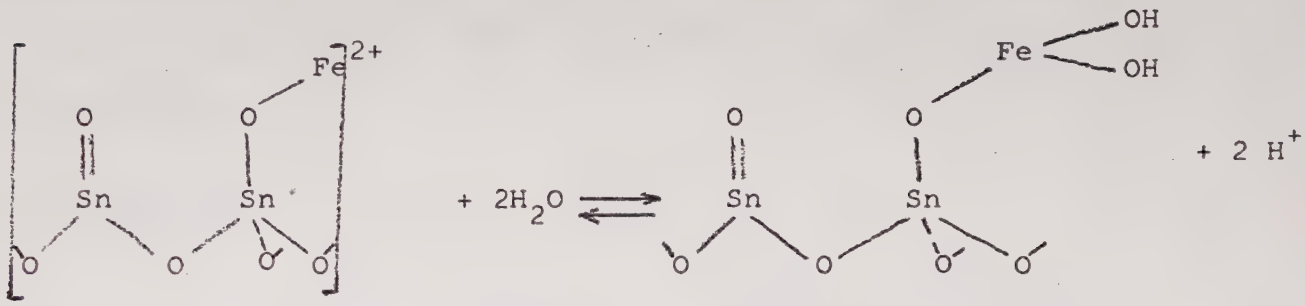
$$Fe^{3+}_{SnO_2} + \alpha H^{+}_{solution} \longrightarrow Fe^{3+}_{solution} + \alpha H^{+}_{SnO_2}$$



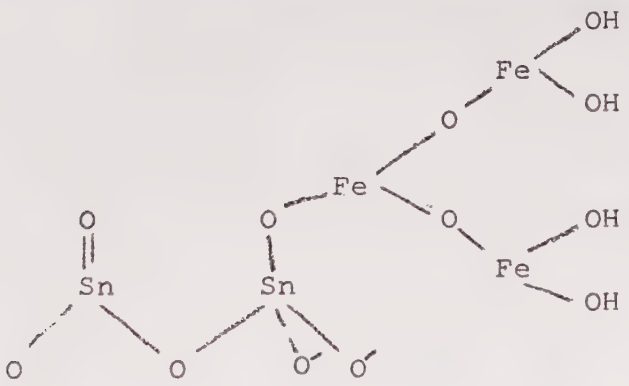
1) Echange d'ions :



2) Hydrolyse :



A partir de ce groupe hydroxyde ferrique, d'autres ions Fe^{3+} pourraient se fixer et donner naissance aux agglomérats :



Ces agglomérats pourraient atteindre la taille d'une centaine d'Angströms, ce qui permettrait d'expliquer les résultats obtenus par ESCA. De tels agglomérats n'ont pas pu être directement observés, en particulier par la sonde ionique, car nous sommes limité par le pouvoir de résolution de l'appareil (1 µm).

Dans l'hypothèse où de tels agglomérats existent, on pourrait expliquer que les échantillons préparés à 100°C et à 200°C, qui présentent des microporosités, aient une capacité limitée ; la croissance des agglomérats serait arrêtée par la taille des porosités.

Contrairement aux ions divalents (Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}) qui se fixent sur le dioxyde d'étain par un mécanisme réversible d'échange d'ions, l'ion trivalent Fe^{3+} se fixe par un mécanisme irréversible qui pourrait faire intervenir à la fois l'échange d'ions et l'hydrolyse.

III - CONCLUSION

D'après Donaldson (53), l'eau adsorbée sur le dioxyde d'étain était l'échangeur d'ions. D'après nos résultats, il semblerait que les protons échangeables ne puissent provenir que de groupes hydroxyles de surface, ceux-ci ayant été très récemment mis en évidence (36, 40).

Nous avons montré que les réactions d'échange d'ions des cations divalents (Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}) étaient du type :

$$M^{2+}_{solution} + H^{+}_{SnO_2} \rightleftharpoons M^{2+}_{SnO_2} + H^{+}_{solution}$$

Une stoéchiométrie $1M^{2+}$: 1 H^{+} avait été également trouvée par Murray (31, 32) dans le cas de la rétention de l'ion Co^{2+} sur MnO_2.

Ces équilibres sont réversibles, ils suivent les lois thermodynamiques de l'échange d'ions. Les constantes thermodynamiques d'échange se classent comme les constantes d'équilibre de la réaction d'hydrolyse :

$$M^{2+} + H_2O \rightleftharpoons MOH^+ + H^+$$

ce qui est en accord avec les premiers résultats de Donaldson (53) sur les affinités comparées.

Nous avons remarqué comme Donaldson (53) une plus grande capacité de rétention pour l'ion Cu^{2+} que nous avons attribuée à sa possibilité de former des complexes $\left[\diagdown\!\!\diagup Sn - O - Cu \right]^+$ plus stables que ceux que forment les autres ions divalents, ce qui lui permettrait de déplacer des protons non échangeables par les autres ions.

Donaldson propose un mécanisme d'adsorption de formes colloïdales pour la rétention des ions trivalents tels que Fe^{3+} (53). Nous avons proposé un mécanisme complexe d'échange d'ions et d'hydrolyse qui permet de rendre compte de l'irréversibilité et de la stoéchiométrie de la réaction de fixation ; les résultats de la spectroscopie Mössbauer et de l'ESCA permettent de penser que le fer se trouve sous forme d'agglomérats à la surface du dioxyde d'étain.

DEUXIEME PARTIE : ECHANGE D'IONS EN MILIEU HYDRO-ORGANIQUE

Nous étudierons en premier lieu le rôle du solvant organique lors de l'échange d'ions sur la résine organique Dowex 50 X 8 et, par comparaison, une étude sera faite pour un échange d'ions sur le dioxyde d'étain.

I - CAS DE LA RESINE DOWEX 50 X 8

I.1. Rôle du solvant organique

Cette résine est constituée de hauts polymères tridimensionnels contenant des chaînes hydrocarbonées et des noyaux benzéniques sur lesquels sont greffés, au moment de la préparation de la résine, des groupements sulfoniques ($- SO_3H$) ionisables qui lui confèrent la propriété d'échangeur d'ions.

Chaque grain est, à l'échelle moléculaire, comparable à une éponge. Les fibres du réseau macromoléculaire délimitent des pores dans lesquels les liquides peuvent pénétrer. Les groupements sulfoniques, en contact avec l'eau par exemple, sont complètement dissociés en $\left[\text{—— } SO_3 \right]^-$ (qui reste fixé au réseau) et H^+ qui est libre dans la solution interne.

Si la résine $R \text{—— } SO_3H$ est plongée dans une solution aqueuse de chlorure de sodium, par exemple, il peut y avoir l'échange entre les ions Na^+ et H^+ :

$$H^+_{résine} + Na^+_{solution} \rightleftharpoons H^+_{solution} + Na^+_{résine}$$

$$K'_o = \frac{\gamma^H_{sol} \times \gamma^{Na}_{rés}}{\gamma^H_{rés} \times \gamma^{Na}_{sol}} \times \frac{[H^+]_{sol}\ [Na^+]_{rés}}{[H^+]_{rés}\ [Na^+]_{sol}}$$

K'_o : constante thermodynamique d'échange corrigée

$\gamma_{rés}$: coefficient d'activité de l'espèce dans la solution interne de la résine

γ_{sol} : coefficient d'activité de l'espèce dans la solution extérieure

Si l'échange a lieu entre un ion ① situé dans la résine et un ion ② dans la solution extérieure, l'affinité de ② pour la résine sera supérieure à celle de ① si K'_o est supérieure à 1.

La présence d'un solvant organique peut changer les affinités relatives d'une résine pour différents ions.
Dans le cas des résines organiques, K'_o relative à la réaction d'échange entre un ion ① et un ion ② suit la relation (66) :

$$\log K'_o = \underbrace{\log \frac{(\gamma_1)_{rés}\ (\gamma_2)_{sol}}{(\gamma_1)_{sol}\ (\gamma_2)_{rés}}}_{A} + \underbrace{\frac{P_G\ (V_1 - V_2)}{2{,}3\ RT}}_{B} + \underbrace{\Delta pK\ (\text{paires d'ions}) + \Delta pK\ (\text{complexes})}_{C}$$

P_G : pression de gonflement

V_1, V_2 : volumes molaires partiels de l'ion ① et de l'ion ②

Nous supposerons que d'un solvant à l'autre, le terme A (coefficients d'activité) varie peu.

L'expression B caractérise le gonflement de la résine ; par suite de la solvatation des ions échangés, leurs volumes molaires partiels changent avec le solvant et font varier K'_o.

Le terme C traduit l'influence des interactions des ions échangés avec le radical fonctionnel de la résine. Le solvant peut agir, par son pouvoir ionisant sur la stabilité des complexes et modifier la valeur de C. De plus, l'action de la constante diélectrique se traduit par une modification des interactions électrostatiques entre les ions échangés et le radical fonctionnel de la résine.

Dans le cas où la constante diélectrique est le paramètre le plus important qui influe sur la réaction d'échange d'ions, le coefficient de distribution K_D suit la loi de Denison, Ramsey et Gilkerson (70) :

$$\log K_D = k + \frac{0,43}{RT} Ne^2 \frac{Z_1 Z_2}{r_1 + r_2} x \frac{1}{\mathcal{E}}$$

N : nombre d'Avogadro

e : charge de l'électron

Z_1 : charge de l'ion échangé

Z_2 : charge du radical fonctionnel de la résine

r_1 : rayon ionique de l'ion échangé

r_2 : rayon ionique du radical fonctionnel de la résine

$\mathcal{E}$: constante diélectrique du milieu

Dans le cas de la fixation de complexes dans les résines échangeuses d'anions, l'addition d'un solvant organique à une solution aqueuse d'un sel métallique en présence d'un anion complexant a pour effet, non seulement de modifier les stabilités des complexes formés,

mais également, dans le cas de complexes successifs d'un même élément, de modifier leurs proportions relatives. L'addition de solvants tels que les alcools, l'acétone, le dioxanne, moins polaires que l'eau et de constantes diélectriques plus faibles, favorise également la formation du complexe non chargé et des complexes supérieurs.

A tous ces phénomènes s'ajoute celui de la pénétration d'électrolytes dans la résine. D'après les lois qui régissent les équilibres de Donnan, la pénétration d'électrolyte dans la résine croît lorsque l'ionisation des groupements fonctionnels diminue ; l'abaissement de la constante diélectrique de la solution peut donc favoriser ce phénomène.

Il apparaît finalement que l'influence d'un solvant sur un échange déterminé n'est guère prévisible avec précision, en raison de la complexité des effets d'un changement de solvant et de la connaissance incertaine que l'on a actuellement de ces effets.

Cependant, la présence du solvant organique permet d'augmenter les possibilités de séparations chimiques. L'utilisation de ces solvants a fait l'objet de très nombreux travaux et a donné lieu à de nombreuses applications (71, 72), en particulier, aux séparations de produits de fission et d'éléments de transition (73, 74).

I.2. Etude de la rétention des éléments de la première série de transition sur la résine Dowex 50 X 8 en milieu HCl-eau-dioxanne

I.2.1. Généralités

Notre étude systématique a porté sur le comportement des éléments de la première série de transition sur résine cationique

Dowex 50 X 8 en milieu HCl-eau-dioxanne.

Korkisch et Ahluwalia (75) ont étudié, en particulier, la fixation d'une vingtaine d'éléments sur résine cationique Dowex 50 X 8 dans des milieux formés d'acide chlorhydrique, d'eau et de différents solvants organiques en proportions variables. Le choix du dioxanne (diéthylène dioxide), qui n'a pas été étudié par Korkisch, nous permettra d'étudier le rôle de la faible constante diélectrique de ce solvant ($\mathcal{E} = 2$) ainsi que de ses propriétés solvatantes dans l'échange ionique de ces éléments. La présence des ions Cl^- complexants permettra de mettre en évidence l'influence du dioxanne sur la fixation des complexes chlorés dans la résine.

I.2.2. Etude du comportement des éléments divalents (Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}) (76)

I.2.2.1. Influence de l'acidité et de la concentration en ion complexant Cl^-.

Les différentes réactions entrant en jeu sont des réactions de complexation par l'ion Cl^-, d'hydrolyse et d'échange d'ions pour les espèces en solution.

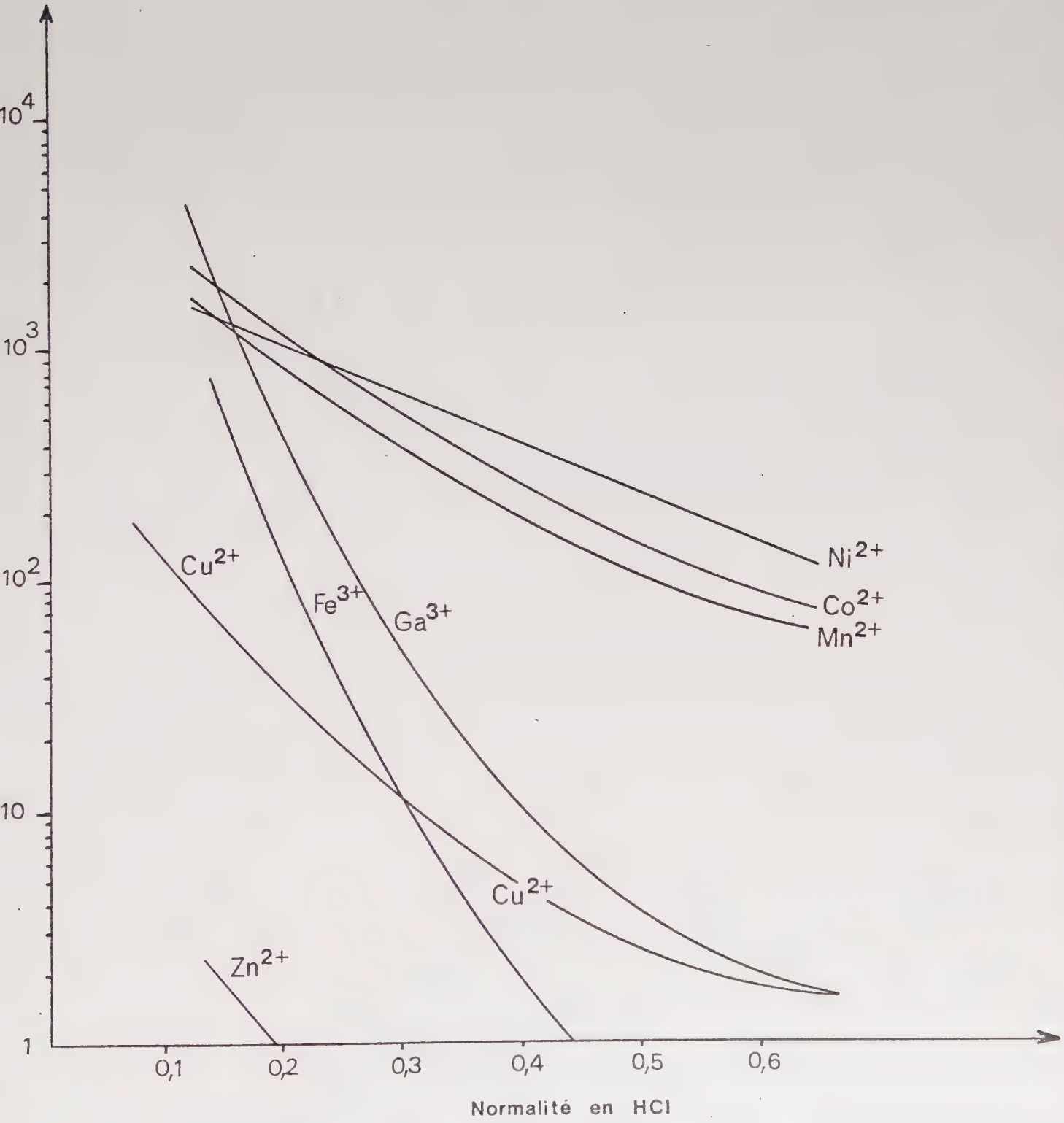
D'après la figure 12, en milieu HCl-eau-75% dioxanne, les coefficients de distribution décroissent quand la normalité en acide chlorhydrique augmente. L'augmentation de l'acidité est en effet défavorable à la réaction d'échange d'ions.

Les coefficients de distribution se classent ainsi :

$$Ni^{2+} > Co^{2+} > Mn^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$$

La facilité avec laquelle ces ions forment des complexes chlorés augmente dans le sens ($Ni^{2+} \longrightarrow Zn^{2+}$). La complexation de

Fig. 12 : Variation du coefficient de distribution en milieu HCl-eau-75% dioxanne en fonction de la normalité en acide chlorhydrique.



ces ions défavorisant les réactions d'échange, il semble que ce facteur soit très important en milieu 75% dioxanne.

I.2.2.2. Influence de la concentration en dioxanne

Lors de l'augmentation de la concentration en dioxanne de 0% à 75%, en milieu HCl 0,6 M (fig. 13), les coefficients de distribution des ions Cu^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+} et Ni^{2+} passent par un maximum. La diminution de la constante diélectrique du milieu ainsi que de la polarité du solvant peuvent avoir deux effets contraires :

- favoriser la fixation des ions polychargés sur la résine
- stabiliser les complexes chlorés

ce qui pourrait entraîner une variation de ce type.

Dans le cas de l'ion Zn^{2+}, le coefficient de distribution diminue quand la concentration en dioxanne augmente ; la stabilisation des complexes chlorés, défavorable à l'échange d'ions, serait alors l'action prédominante.

I.2.3. Etude des éléments trivalents

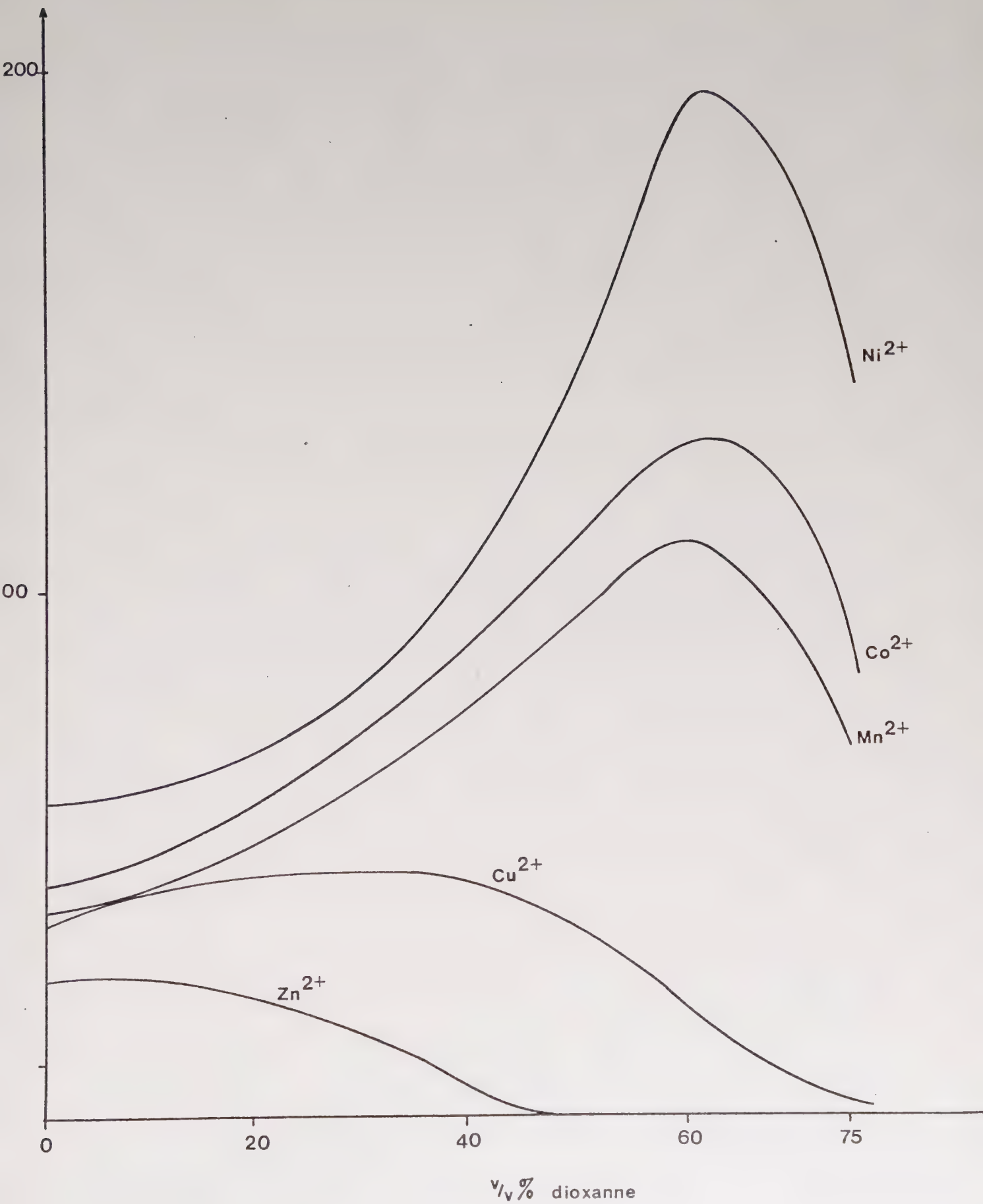
I.2.3.1. Cas de Fe^{3+}, Ga^{3+}

Comme dans le cas des ions divalents, l'augmentation de la concentration en acide chlorhydrique, en milieu 75% de dioxanne défavorise la rétention de ces ions sur la résine (figure 12). L'augmentation de l'acidité et de la concentration en ion complexant Cl^- sont deux paramètres défavorables à l'échange d'ions qui peuvent expliquer cette variation du coefficient de distribution.

Pour ces deux ions, les K_D se classent en effet dans l'ordre inverse des constantes de stabilité des complexes chlorés.

Comme pour les ions divalents, lors de l'augmentation de la concentration en dioxanne de 0% à 75% en milieu HCl 0,6 M,

Fig. 13 : Variation du coefficient de distribution en milieu HCl 0,6M en fonction de la concentration en dioxanne.



le coefficient de distribution de l'ion Ga^{3+} passe par un maximum très accentué (fig. 14). En première approximation, nous pouvons attribuer ce type de variation à la diminution de la constante diélectrique et à celle de la polarité du solvant qui favorisent la réaction d'échange d'ions et la formation des complexes chlorés. Dans le cas de l'ion Fe^{3+} (fig. 14), le coefficient de distribution diminue quand la concentration en dioxanne augmente ; la stabilisation des complexes chlorés, facteur défavorable à l'échange d'ions serait prédominante.

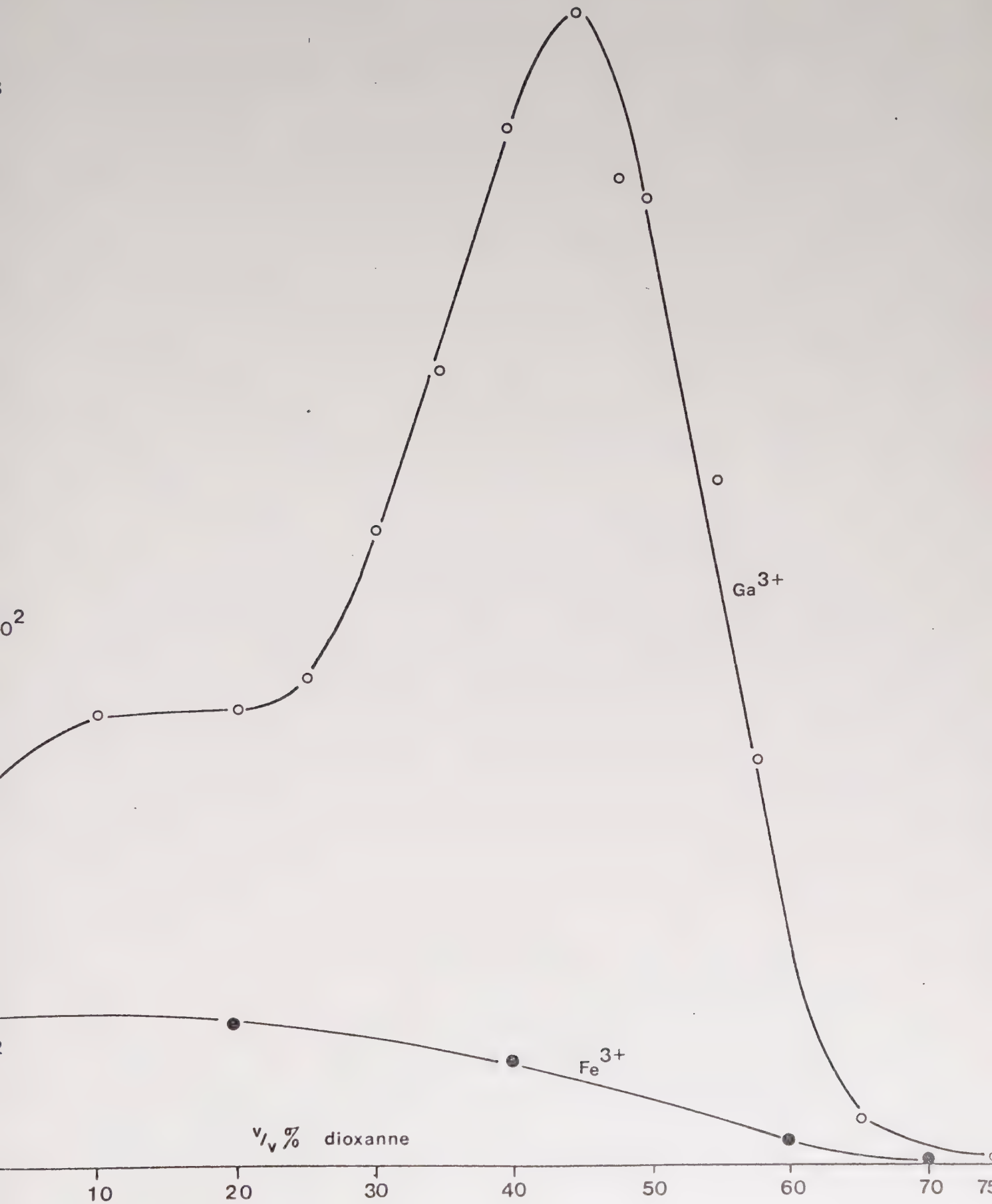
La variation du coefficient de distribution de l'ion Ga^{3+}, en fonction de la concentration en dioxanne a une allure semblable à celle des ions divalents ; il nous a semblé intéressant d'étudier plus en détail, à propos de la fixation de cet ion, quelles étaient les différentes influences du solvant, nos résultats pouvant être appliqués aux éléments de la première série de transition.

I.2.3.2. Cas particulier de Ga^{3+} (77)

Des études analogues ont été menées dans de nombreux milieux hydroorganiques : eau + alcools (78 - 87), + acétone (79, 82, 83, 86, 87), + dioxanne (78, 82, 86, 88, 89, 90, 91), + pyridine (79, 83), + acide acétique (79), + DMSO (92), + HMPT (93), + éthanolamine (94,95) + acétonitrile (96), + éthylènediamine (97).

- Influence de la constante diélectrique sur la réaction d'échange d'ions. Si seule la réaction d'échange d'ions est influencée par la variation de la constante diélectrique, la charge de l'ion échangé restant fixe, le coefficient de distribution doit suivre la loi de Denison, Ramsey et Gilkerson (cf. § I.1. 2ème partie).

Fig. 14 : Variation du coefficient de distribution de Ga^{3+} et Fe^{3+} en milieu HCl 0,6M en fonction de la concentration en dioxanne.



Sur la figure 15, nous avons représenté la variation du logarithme du coefficient de distribution en fonction de l'inverse de la constante diélectrique du milieu. La loi n'est suivie que pour les concentrations en dioxanne comprises entre 20% et 45%.

- Etude du comportement physique de la résine en milieu HCl 0,6 M-dioxanne.

Sur les courbes 16 a et 16 b, nous représentons la variation du volume de liquide absorbé par la résine en fonction de la concentration en dioxanne dans la solution extérieure. La courbe 16 a correspond à la résine sous forme H^+ et la courbe 16 b correspond à la résine sous forme Ga^{3+}.

Ces deux courbes passent par un maximum pour une concentration en dioxanne de 40% (soit $\mathcal{E} \simeq 35$). De telles formes de courbes sont dues à l'influence de la constante diélectrique du milieu (66) : lorsque celle-ci diminue, les attractions électrostatiques entre deux ions de charges de signes contraires augmentent et, par conséquent, tendent à réduire le volume occupé par un groupement fonctionnel ionisé, ce qui défavorise le gonflement ; simultanément, les répulsions entre les radicaux ioniques de la résine, qui ont des charges de même signe augmentent tendant à dilater les mailles du réseau et à favoriser le gonflement.

Le volume de la résine est relié linéairement à la pression de gonflement (66) ; ce phénomène influera donc sur l'affinité de la résine pour l'ion Ga^{3+} (cf. § I.1. 2ème partie), la concentration en dioxanne la plus favorable à la fixation de Ga(III) étant 40%.

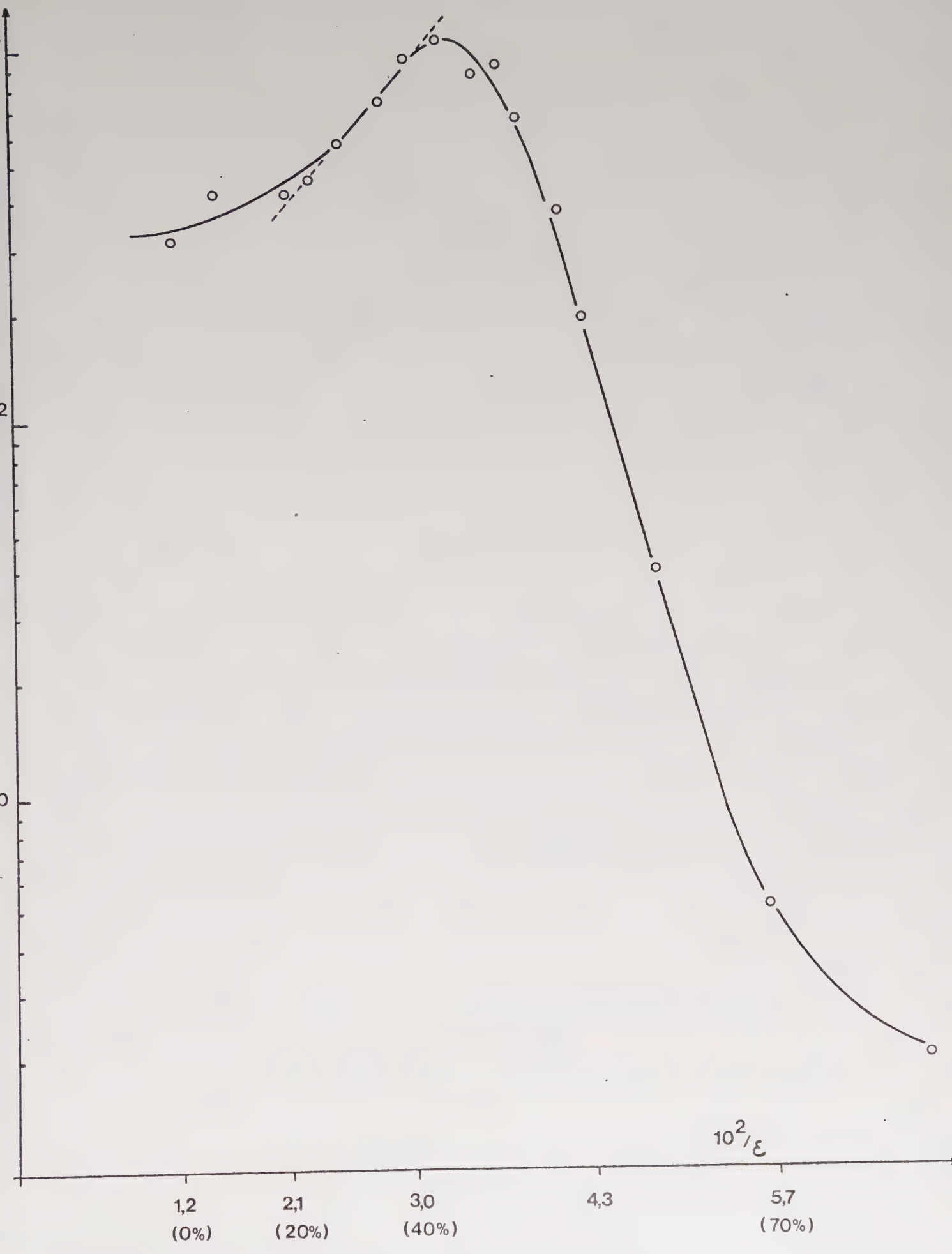


Fig. 15 : Variation du logarithme du coefficient de distribution de Ga^{3+} en fonction de l'inverse de la constante diélectrique du milieu (HCl 0,6M).

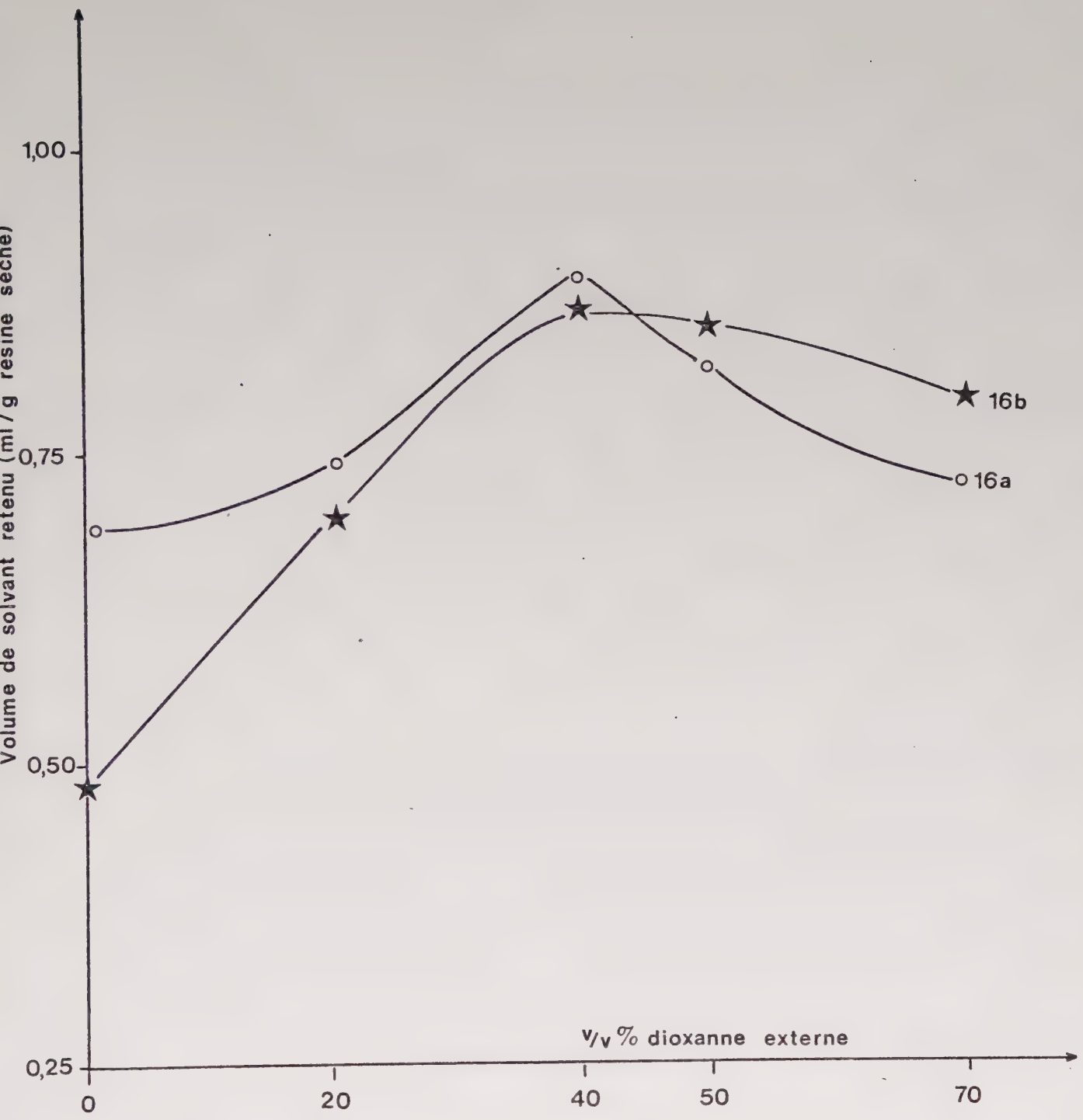


Fig. 16 : Variation du volume de solution retenue dans la résine en fonction de la teneur en dioxanne externe

16a : Dowex 50 X 8 - Forme H^+

16b : Dowex 50 X 8 - Forme Ga(III).

- Etude de la composition de la solution interne à la résine.

Détermination de la concentration interne en dioxanne : les courbes 17 a et 17 b présentent la variation de la concentration en dioxanne dans la solution interne, en fonction de sa concentration dans la solution externe ; la courbe 17 a correspond à la résine sous forme H^+ et la courbe 17 b à la résine sous forme Ga^{3+}.

Dans les deux cas, la solution interne est beaucoup moins riche en dioxanne que la solution externe.

Cependant, la résine sous forme H^+ marque une préférence pour le dioxanne, pour des solutions externes de concentration 0 à 20% en dioxanne ; ceci pourrait être relié au caractère protophile du dioxanne dû aux doublets libres de l'oxygène (93, 100). Ce phénomène de solvatation favoriserait l'ionisation des groupes sulfonates et par conséquent la réaction d'échange d'ions ; nous pourrions ainsi expliquer les valeurs de K_D relativement fortes dans ce domaine (cf. figure 15).

La résine sous forme Ga^{3+} a une affinité moins grande pour le dioxanne que la résine sous forme H^+, l'ion Ga^{3+} étant moins facilement solvaté par le dioxanne.

Nous avons pu déterminer le nombre de moles de dioxanne solvatant une mole de gallium, à l'intérieur de la résine ; nos résultats sont présentés dans le tableau 11.

Fig. 17 : Partage du dioxanne entre la résine (interne) et la solution (externe) en milieu dioxanne-HCl 0,6M

17a : Dowex 50 X 8 - Forme H^+

17b : Dowex 50 X 8 - Forme Ga(III).

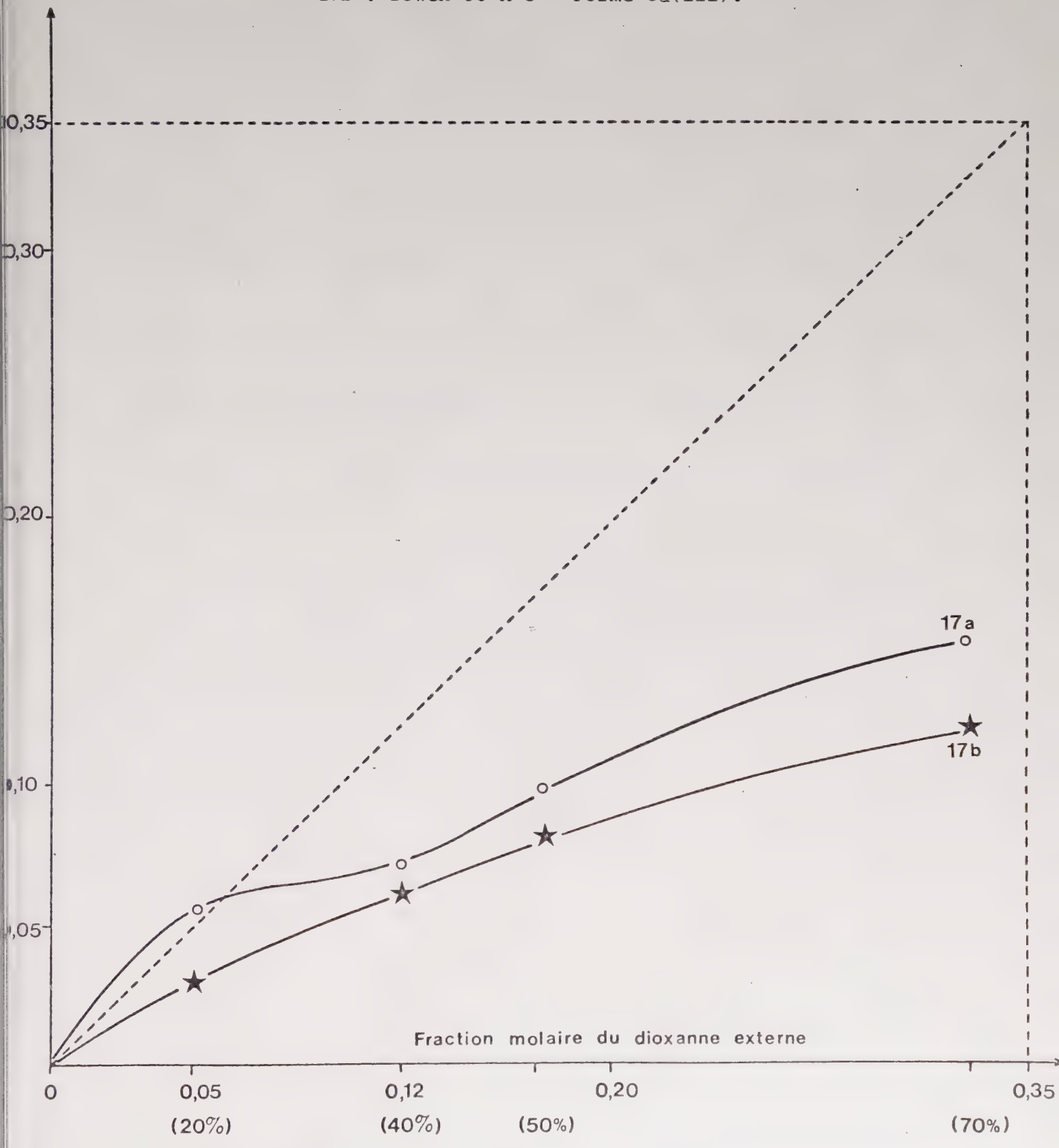


TABLEAU 11

Concentration en dioxanne dans la solution externe (HCl 0,6 M)	0%	20%	40%	70%
Nombre de moles de dioxanne pour une mode de gallium	0	0 (≃0,2)	1 (≃1,3)	2 (≃2,2)

Pour les fortes concentrations en dioxanne, un atome de gallium est lié à deux molécules de dioxanne, ce qui est en accord avec les résultats de Grunwald (101). Cette solvatation de Ga^{3+} contribue également à expliquer les faibles coefficients de distribution trouvés dans cette zone de concentration en dioxanne.

Détermination de la concentration interne en acide chlorhydrique.

La figure 18 représente la concentration en HCl dans la résine sous forme H^+ en fonction de la concentration en dioxanne dans la solution externe.

La concentration en HCl reste constante pour des concentrations en dioxanne comprises entre 0 et 40% ; pour des concentrations en dioxanne supérieurs à 40%, la concentration en HCl augmente rapidement, l'équilibre de Donnan étant favorisé par l'abaissement de la constante diélectrique du milieu (66). Les complexes chlorés supérieurs du gallium pourront donc exister à l'intérieur de la résine, dans les zones de forte concentration en dioxanne dans la solution externe.

Détermination de la concentration en Cl^- dans la résine sous forme Ga^{3+} :

Après dosage des ions Cl^- dans la solution interne de la résine sous forme Ga^{3+}, nous avons calculé les rapports des concentrations des ions Cl^- et Ga^{3+}. La formule probable des complexes existant dans la résine a été déduite de la valeur de ces rapports ; nos résultats sont présentés dans le tableau 12.

Fig. 18 : Concentration en HCl dans la résine en milieu dioxanne (0%-70%)-HCl 0,6M.
Dowex 50 X 8 - Forme H^+.

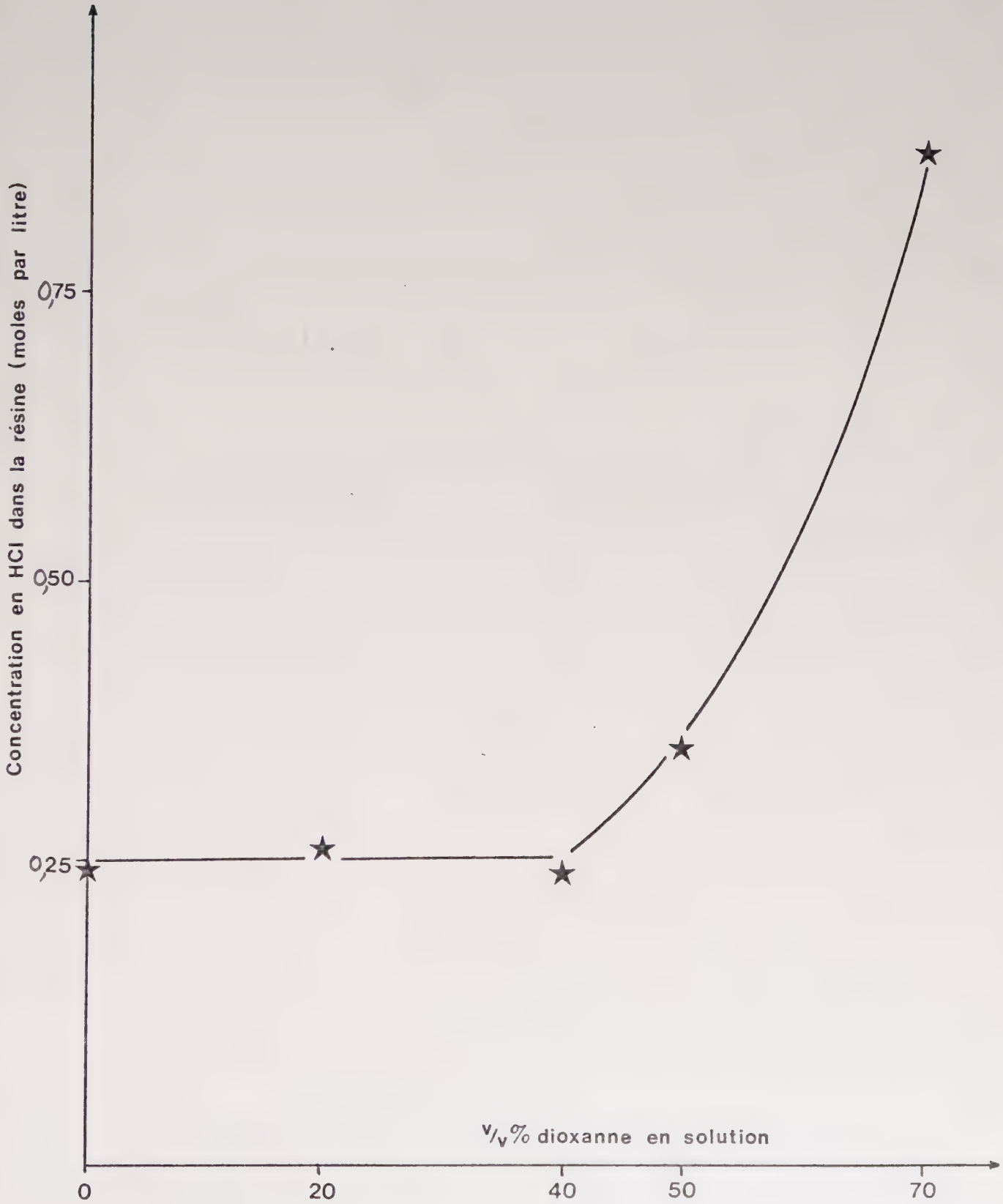


TABLEAU 12

Concentration en dioxanne dans la solution externe (HCl 0,6 M)	0%	20%	40%	70%
Forme de Ga (III) existant dans la résine	$GaCl^{2+}$	$GaCl^{2+}$	$GaCl_3$	$GaCl_3$

La forme $GaCl_3$ trouvée pour une solution externe HCl 0,6 M-40% de dioxanne, ne pourra pas exister à l'intérieur de la résine sous forme H^+, la concentration en HCl à l'intérieur de la résine étant trop faible (cf. figure 18). La forte valeur de K_D trouvée dans ce milieu (cf. figure 14), permet également de mettre en doute ce résultat.

Pour les fortes concentrations en dioxanne, il semble qu'il n'y ait plus que partage du complexe neutre $GaCl_3$ entre les solutions internes et externes, la solution interne étant plus riche en eau. Les valeurs de K_D sont en effet très faibles dans ces milieux.

- Influence des complexes chlorés sur le coefficient de distribution. Dans une première étude, nous avons déterminé le coefficient de distribution du gallium en présence d'acide sulfurique, l'anion SO_4^{2-} étant très peu complexant.

A concentration constante en dioxanne, nous faisons varier la normalité en acide : la constante diélectrique est alors fixée, seule la concentration en H^+ varie.

Les réactions entrant en jeu sont les suivantes :

(1) $Ga^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Ga(OH)^{2+} + H^+$ $\qquad K_1$

Cette réaction d'hydrolyse ayant lieu en milieu faiblement acide. Les réactions d'échange d'ions sont alors :

(2) $Ga^{3+}_{sol} + 3H^+_{rés} \rightleftharpoons Ga^{3+}_{rés} + 3H^+_{solution}$ $\qquad K_2$

(3) $Ga(OH)^{2+}_{sol} + 2H^{+}_{rés} \rightleftharpoons Ga(OH)^{2+}_{rés} + 2H^{+}_{sol}$ K_3

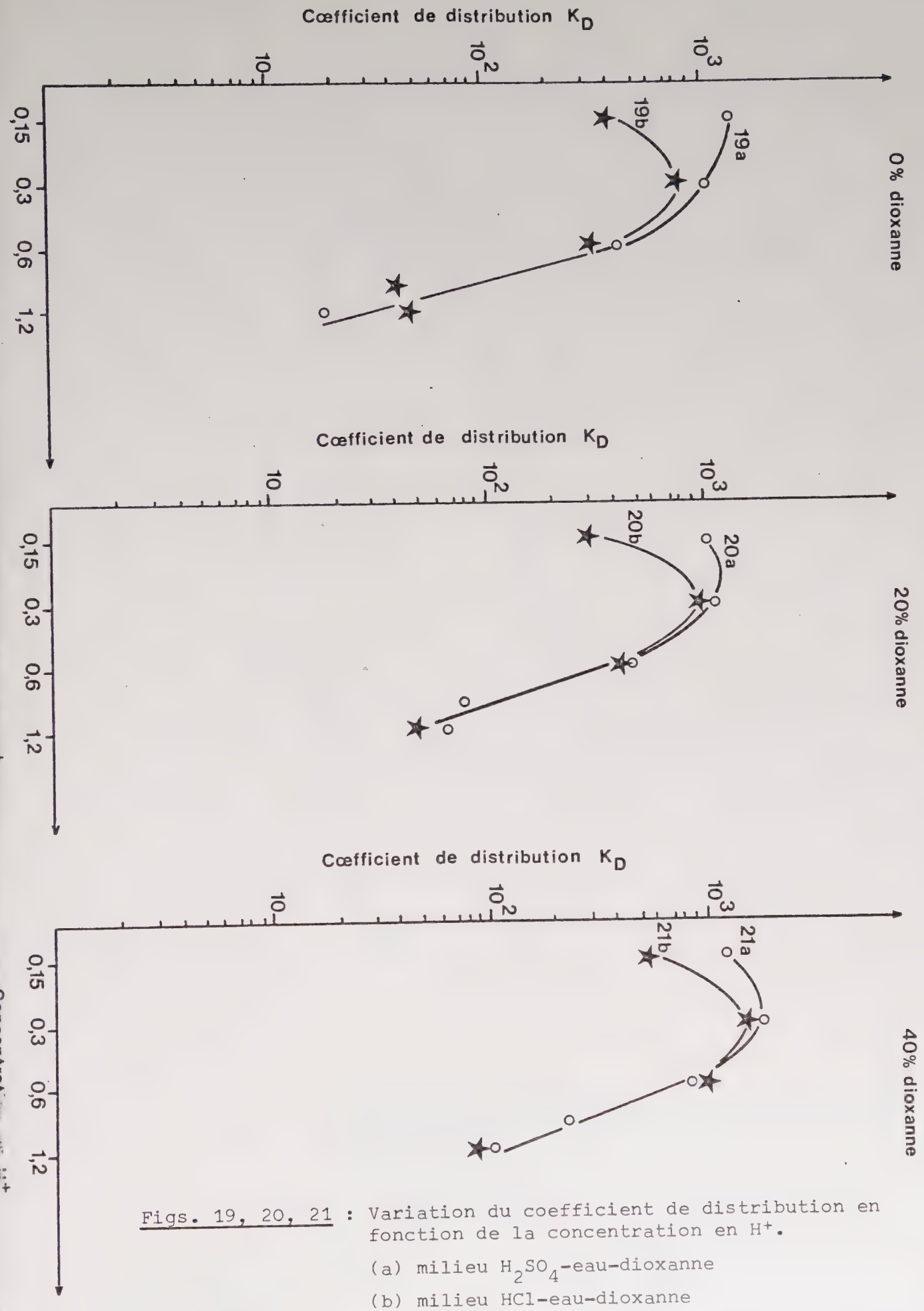
Si la réaction d'hydrolyse n'a pas lieu, la réaction d'échange d'ions (2) est la seule ; d'après le calcul effectué au paragraphe II.3.2.(1ère partie), la courbe $\log K_D = f(\log (H^+))$ serait une droite de pente (- 3), dans ce cas.

Nous avons tracé ce type de courbe pour les différentes concentrations en dioxanne (cf. figures 19a, 20a, 21a, 22a). Dans tous les cas, nous obtenons une portion linéaire pour des concentrations en acide supérieures à 0,6 M ; la pente de cette droite est, dans tous les cas, peu différente de (-3) (cf. tableau 13).

Nous pouvons donc considérer que dans tous les cas, pour des concentrations en acide sulfurique supérieures à 0,6 M, seule la réaction d'échange de l'ion Ga^{3+} a lieu. Pour des concentrations en acide inférieures à 0,6 M, la courbe est située en dessous de la droite, la réaction d'hydrolyse entre alors en compétition avec la réaction d'échange de l'ion Ga^{3+}.

Lors d'une seconde étude, nous avons déterminé les coefficients de distribution du gallium en présence d'acide chlorhydrique. Dans ce cas, lorsque nous faisons varier la concentration en acide, la constante diélectrique du milieu étant fixée, la concentration en H^+ varie ainsi que la concentration en ion complexant Cl^-.

Nous avons tracé les courbes $\log K_D = f(\log [H^+])$ pour différentes concentrations en dioxanne (cf. figures 19b, 20b, 21b, 22b). Pour les concentrations en dioxanne de 0%, 20%, 40%, les



Figs. 19, 20, 21 : Variation du coefficient de distribution en fonction de la concentration en H^+.

(a) milieu H_2SO_4-eau-dioxanne

(b) milieu HCl-eau-dioxanne

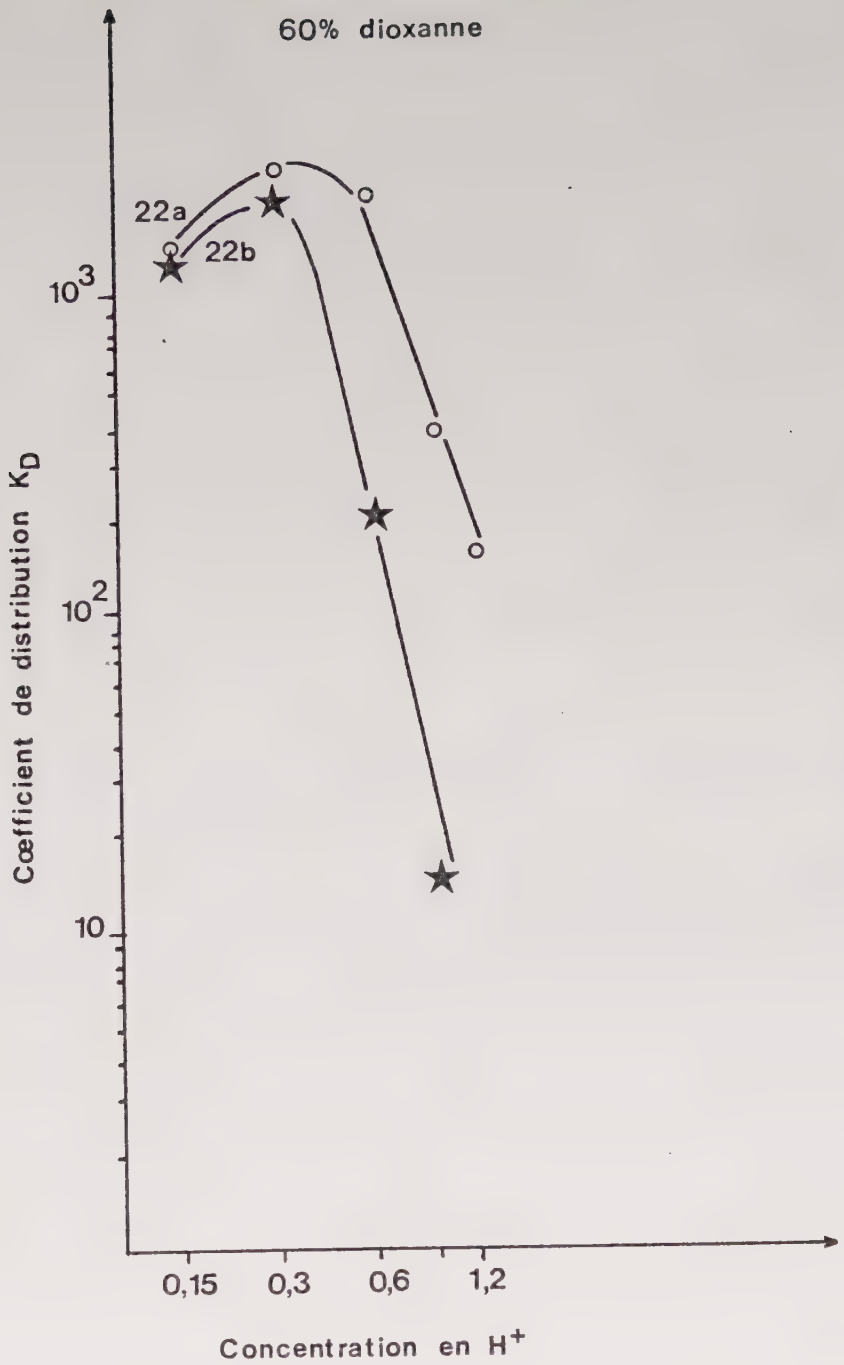


Fig. 22 : Variation du coefficient de distribution de Ga(III) en fonction de la concentration en H^+.

(a) milieu H_2SO_4-eau-60% dioxanne

(b) milieu HCl-eau-60% dioxanne

TABLEAU 13

Concentration en dioxanne	0%	20%	40%	60%
Pente de la portion linéaire	- 3,7	- 3,0	- 3,2	- 3,6
Coefficient de régression (r)	0,94	0,97	0,996	0,996

courbes obtenues sont très semblables à celles qui ont été obtenues en milieu H_2SO_4-eau-dioxanne : pour des concentrations en HCl supérieures à 0,6 M, elles présentent une partie linéaire de pente voisine de (-3). Nous essaierons de relier ce résultat aux réactions pouvant entrer en jeu en ces milieux.

D'après le tableau 12, il semble qu'en milieu HCl 0,6 M-0% dioxanne et HCl 0,6 M-20% dioxanne, le gallium soit retenu dans la résine sous forme $GaCl^{2+}$. La réaction d'échange d'ions s'écrit :

$$(4)\quad GaCl^{2+}_{sol} + 2H^{+}_{rés} \rightleftharpoons GaCl^{2+}_{rés} + 2H^{+}_{sol} \qquad K_4 = \frac{(GaCl^{2+})_{rés}\ (H^{+})^2_{sol}}{(GaCl^{2+})_{sol}\ (H^{+})^2_{rés}}$$

K_4 a une valeur constante pour une concentration en dioxanne fixée.

Nous considérerons qu'en solution le gallium n'existe que sous forme $GaCl^{2+}$ et $GaCl_2^{+}$. La réaction de formation de complexes la plus importante est :

$$(5)\quad GaCl^{2+}_{sol} + Cl^{-}_{sol} \rightleftharpoons GaCl^{+}_{2sol} \qquad K_5 = \frac{(GaCl_2^{+})_{sol}}{(GaCl^{2+})_{sol}\ (Cl^{-})_{sol}}$$

Le coefficient de distribution K_D s'écrit :

$$K_D = \frac{[GaCl^{2+}]_{rés}}{[GaCl^{2+}]_{sol} + [GaCl_2^{+}]_{sol}}$$

K_D peut être exprimé en fonction de K_4, K_5, $[H^+]_{sol}$, $[H^+]_{rés}$ et $[Cl^-]_{sol}$.

N.B. En première approximation, nous identifions les activités des espèces en solution à leurs concentrations

L'expression de K_D est la suivante :

$$K_D = \frac{K_4 \, [H^+]^2_{rés}}{[H^+]^2_{sol}} \left(\frac{1}{1 + K_5 \, [Cl^-]_{sol}} \right)$$

Dans nos conditions opératoires, $[H^+]_{rés}$ est peu différent de l'acidité de la résine qui est une constante dans tous les milieux.

Si nous faisons l'approximation $K_5[Cl^-]_{sol} \gg 1$, nous supposons que la forme prédominante en solution est $GaCl_2^+$.

Dans ces conditions, nous obtenons l'expression :

$$\log K_D = - 2 \log [H^+]_{sol} - \log [Cl^-]_{sol} + \text{constante}$$

Dans notre cas $[H^+]_{sol} = [Cl^-]_{sol}$

Il vient alors :

$$\log K_D = - 3 \log [H^+]_{sol} + \text{constante}$$

La partie linéaire des courbes 20b, 21b et 22b est justifiable par l'existence des complexes chlorés du gallium en solution, $GaCl^{2+}$ et $GaCl_2^+$, l'équilibre (5) étant très déplacé vers la formation de $GaCl_2^+$.

Pour des concentrations en HCl inférieures à 0,6 M, les courbes 19b, 20b, 21b sont situées en dessous de cette droite théorique ; dans ce cas, la réaction d'hydrolyse entre en compétition avec les deux réactions (4) et (5).

La courbe 22b (milieu HCl-eau-60% dioxanne) est totalement située en-dessous de la courbe 22a . Dans ce cas, des complexes chlorés supérieurs se forment en solution $GaCl_3$ et $GaCl_4^-$. Le modèle établi précédemment n'est plus applicable.

- Discussion des résultats.

Notre but était de mettre en évidence le rôle du dioxanne lors de la rétention du gallium (III) en milieu HCl 0,6 M -dioxanne. Si nous reprenons la figure 14, nous pouvons relier les variations du coefficient de distribution aux différents phénomènes mis en jeu :

Concentration en dioxanne inférieure ou égale à 40% :
Le gallium est retenu à l'intérieur de la résine sous forme $GaCl^{2+}$. D'après le modèle que nous proposons, en solution il serait sous forme $GaCl^{2+}$ et $GaCl_2^+$. L'abaissement de la constante diélectrique du milieu favorise la réaction d'échange d'ions :

$$GaCl^{2+}_{sol} + 2H^+_{rés} \rightleftharpoons GaCl^{2+}_{rés} + 2H^+$$

Ceci se traduit par le fait que la loi :

$$\log K_D = \frac{k}{\varepsilon} + k'$$

est suivie (k et k' étant des constantes et ε la constante diélectrique du milieu).

Cependant entre 0 et 20% de dioxanne, un léger écart à cette loi peut être attribué au caractère protophile du dioxanne qui favoriserait la fixation du gallium.

La pression de gonflement augmente quand la concentration en dioxanne augmente.

Ces différents facteurs contribuent à la croissance du coefficient de distribution avec la concentration en dioxanne.

Concentration en dioxanne supérieure ou égale à 40% :

L'abaissement de la constante diélectrique du milieu favorise la formation de complexes supérieurs du gallium ($GaCl_3$, $GaCl_4^-$). Le complexe neutre $GaCl_3$ a été mis en évidence à l'intérieur de la résine en milieu HCl 0,6 M - 70% dioxanne ; pour ces fortes concentrations en dioxanne, la réaction d'échange d'ions n'a plus lieu, il s'agit d'un partage du complexe entre la solution externe et la solution interne de la résine plus riche en eau et en HCl.

Le dioxanne solvate le gallium : deux molécules de dioxanne solvatent un atome de gallium en milieu HCl 0,6 M - 70% dioxanne.

La pression de gonflement de la résine diminue quand la concentration en dioxanne augmente.

Ces différents facteurs entraînent la décroissance du coefficient de distribution quand la concentration en dioxanne augmente.

Sur cet exemple, nous avons mis en évidence le rôle du solvant organique qui apparaît très complexe dans le cas des résines organiques, en milieu complexant. Dans le cas d'un échangeur minéral d'ions, tel que SnO_2, un des facteurs n'interviendra plus, c'est le gonflement de l'échangeur ; en effet, la structure de cet oxyde est rigide. Les réactions ont lieu à la surface de l'oxyde en équilibre avec le liquide intermicellaire dont la composition est considérée comme étant la même que celle de la solution (102).

II - CAS DU SnO_2

II.1. Bibliographie

Peu de travaux ont été menés sur les oxydes minéraux, échangeurs d'ions en milieu hydro-organique ; seuls la silice (103 - 107), l'alumine (108) et le dioxyde d'étain (109 - 111) ont fait l'objet de telles études.

Celles-ci ont permis de proposer de nouvelles possibilités de séparations chimiques, par exemple dans le cas de la séparation zirconium-hafnium (107). Ces auteurs ont pu mettre en évidence quelques phénomènes dus au solvant : la solvatation des espèces et la formation de complexes.

Lors de notre travail, nous avons étudié l'influence du solvant sur la rétention des éléments de la première série de transition en milieu hydro-organique. Etant donné le rôle du solvant sur les affinités du dioxyde d'étain pour les différents ions, il a été possible de proposer de nouvelles possibilités de séparations chimiques dans ces milieux.

II.2. Etude de la rétention des éléments divalents de la première série de transition en milieu HNO_3-eau-acétone et HNO_3-eau-alcools aliphatiques

II.2.1. Résultats expérimentaux

II.2.1.1. Influence des concentrations en acide et en acétone sur les coefficients de distribution.

Nos résultats sont présentés dans le tableau 14 :

TABLEAU 14

K_D dans les milieux HNO_3-acétone

MILIEU	ION	v/v% acétone				
		0	20	40	60	75
HNO_3 0,1 M	Cu (II)	<1	<1	<1	5	11
	Zn (II)	<1	<1	<1	3	11
	Co (II)	<1	<1	<1	2	4
	Ni (II)	<1	<1	<1	2	3
	Mn (II)	<1	<1	<1	2	3
HNO_3 0,05 M	Cu (II)	<1	<1	3	10	28
	Zn (II)	<1	<1	<1	6	19
	Co (II)	<1	<1	<1	4	12
	Ni (II)	<1	<1	<1	1	11
	Mn (II)	<1	<1	<1	1	5
HNO_3 0,01 M	Cu (II)	10	13	32	117	210
	Zn (II)	10	11	27	55	210
	Co (II)	<1	<1	<1	12	28
	Ni (II)	<1	<1	<1	11	25
	Mn (II)	<1	<1	<1	8	17

Nous pouvons faire les remarques suivantes :

Comme dans le cas des solutions aqueuses, la fixation de ces éléments est défavorisée par l'augmentation de la concentration en H^+.

Pour une concentration en acétone donnée, le classement des coefficients de distribution reste le même qu'en milieu aqueux :

$$Cu^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Mn^{2+}$$

D'après ces deux premières remarques, il semble que le mécanisme de rétention de ces ions divalents soit le même en milieu aqueux qu'en milieu hydroorganique, la réaction d'échange d'ions s'écrivant :

$$M^{2+}_{solution} + \alpha H^+_{SnO_2} \rightleftharpoons M^{2+}_{SnO_2} + \alpha H^+_{solution}$$

Dans la suite de cette étude, nous préciserons la stoéchiométrie de cette réaction ainsi que la constante thermodynamique d'échange.

Il est à noter également que pour une concentration en acide donnée, l'acétone favorise la fixation des éléments.

II.2.1.2. Etude thermodynamique de la réaction d'échange de l'ion Cu^{2+} entre une solution hydroorganique (HNO_3-eau-60% acétone) et le dioxyde d'étain.

Si 1 Cu^{2+} s'échangeait contre 1 H^+ comme en milieu aqueux, la réaction d'échange s'écrirait :

$$Cu^{2+}_{sol} + H^+_{SnO_2} \rightleftharpoons Cu^{2+}_{SnO_2} + H^+_{sol}$$

Cet équilibre étant supposé réversible, on peut lui appliquer la loi d'action de masse :

$$K_o = \frac{(Cu^{2+})_{SnO_2} \; (H^+)_{sol}}{(Cu^{2+})_{sol} \; (H+)_{SnO_2}}$$

K_o : constante thermodynamique d'échange

Si l'on fait les mêmes approximations qu'au paragraphe II.2.2.1.1ère partie, on obtient l'expression :

$$K'_o = \frac{[Cu^{2+}]_{SnO_2} \times [H^+]_{sol} \times f_{H^+}}{[Cu^{2+}]_{sol} \times f_{Cu^2} \times [H^+]_{SnO_2}}$$

K'_o : constante thermodynamique d'échange corrigée

f_{H^+} et $f_{Cu^{2+}}$, les coefficients d'activité, sont calculés d'après l'équation de Debye ; la force ionique μ est égale à 0,1.

D'où l'expression logarithmique :

$$\log \frac{[Cu^{2+}]_{SnO_2}}{[Cu^{2+}]_{sol}} = - \log [H^+] + \log \left(\frac{K'_o \times f_{Cu^{2+}} \times [H^+]_{SnO_2}}{f_{H^+}} \right)$$

l'expression de $\log \frac{[Cu^{2+}]_{SnO_2}}{[Cu^{2+}]_{sol}}$ serait alors une droite de pente - 1

et d'ordonnée à l'origine $\left(\frac{K'_o \times f_{Cu^{2+}} \times [H^+]_{SnO_2}}{f_{H^+}} \right)$

Expérimentalement, nous avons obtenu la droite :

$$\log \frac{[Cu^{2+}]_{SnO_2}}{[Cu^{2+}]_{sol}} = - 1,016 \log [H^+] + 1,73$$

le coefficient de régression étant égal à 0,991.

Nous pouvons en déduire que la réaction d'échange a effectivement une stoéchiométrie 1 M^{2+} : 1 H^+, dans ce milieu. L'ordonnée à l'origine de la droite nous permet de calculer la valeur de K_o' ; $[H^+]_{SnO_2}$ est peu différent de 1,9 x 10^{-3} M, comme en milieu aqueux. K_o' est trouvée égale à 30, alors qu'en milieu aqueux, dans les mêmes conditions de température, elle n'était que de 22. Nous pourrions attribuer cette affinité plus grande du dioxyde d'étain pour l'ion Cu^{2+} au caractère peu polarisant de l'acétone et à l'abaissement de la constante diélectrique de la solution ($\varepsilon_{acétone}$ = 21) qui peuvent stabiliser les liaisons $\rangle$Sn —— O^- ... M^{2+}.

II.2.1.3. Influence de la constante diélectrique du solvant sur les coefficients de distribution.

Pour étudier plus particulièrement l'influence de la constante diélectrique du milieu sur la réaction d'échange d'ions, nous avons choisi d'étudier la fixation de ces éléments en présence de deux alcools aliphatiques ; les phénomènes de solvatation sont alors similaires, seules les constantes diélectriques diffèrent : éthanol (ε = 24) et méthanol (ε = 33).

Nos résultats sont présentés dans le tableau 15 .

C'est en milieu HNO_3 0,01N-éthanol que les coefficients de distribution sont les plus élevés. Cette remarque serait en accord avec une influence prédominante de la constante diélectrique du milieu sur la liaison $\rangle$Sn —— O^- ... M^{2+}.

Dans l'hypothèse où la constante diélectrique stabilise préférentiellement cette liaison, nous avons vérifié que la loi de Denison (cf. § I.2.1.2ème partie) était suivie, dans le cas de l'ion Zn^{2+}.

TABLEAU 15

K_D dans les milieux HNO_3 0,01 M-éthanol ou méthanol

MILIEU	ION	v/v% alcool				
		0	20	40	60	75
HNO_3 0,01 M - éthanol	Cu (II)	10	24	44	89	188
	Zn (II)	10	18	29	56	111
	Co (II)	<1	3	12	27	52
	Ni (II)	<1	1	3	11	18
	Mn (II)	<1	1	3	8	15
HNO_3 0,01 M - méthanol	Cu (II)	10	18	27	58	89
	Zn (II)	10	14	22	35	46
	Co (II)	<1	<1	5	12	18
	Ni (II)	<1	<1	<1	<1	11
	Mn (II)	<1	<1	<1	<1	5

La courbe $\log K_D = f\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)$ est présentée sur la figure 23. Cette loi est en effet suivie pour des teneurs en éthanol comprises entre 0 et 92%. Pour des teneurs plus élevées, elle n'est plus suivie, d'autres phénomènes deviennent prépondérants ; des phénomènes de solvatation de l'ion divalent par l'éthanol pourraient intervenir.

I.2.1.4. Influence de la nature du solvant sur les coefficients de distribution.

Si nous comparons les coefficients de distribution obtenus dans deux solvants de constantes diélectriques différentes et de fonctions chimiques différentes, l'influence de la nature chimique du solvant apparaît. Dans le tableau 16, nous présentons les résultats obtenus en milieu HNO_3 0,01 N -éthanol et HNO_3 0,01 N - dioxanne ; les constantes diélectriques de ces deux solvants sont respectivement : $\varepsilon_{\text{éthanol}} = 24$ et $\varepsilon_{\text{dioxanne}} = 2$.

D'après ces résultats, il apparaît effectivement que la constante diélectrique du solvant n'est pas le seul facteur qui influe sur le coefficient de distribution. Les coefficients de distribution ne sont pas plus élevés en présence de dioxanne qu'en présence d'éthanol. Le solvant, par son caractère polarisant et solvatant influe également sur le comportement des ions M^{2+} en solution et modifie leur affinité vis à vis du dioxyde d'étain.

I.2.1.5. Influence du solvant sur les capacités de rétention.

L'étude des capacités du dioxyde d'étain vis à vis des ions Cu^{2+} et Zn^{2+} a été faite en milieu aqueux et hydroorganique ;

Fig. 23 : Variation du logarithme du coefficient de distribution de Zn(II) en fonction de l'inverse de la constante diélectrique du milieu (HNO_3 5.10^{-3}N-éthanol).

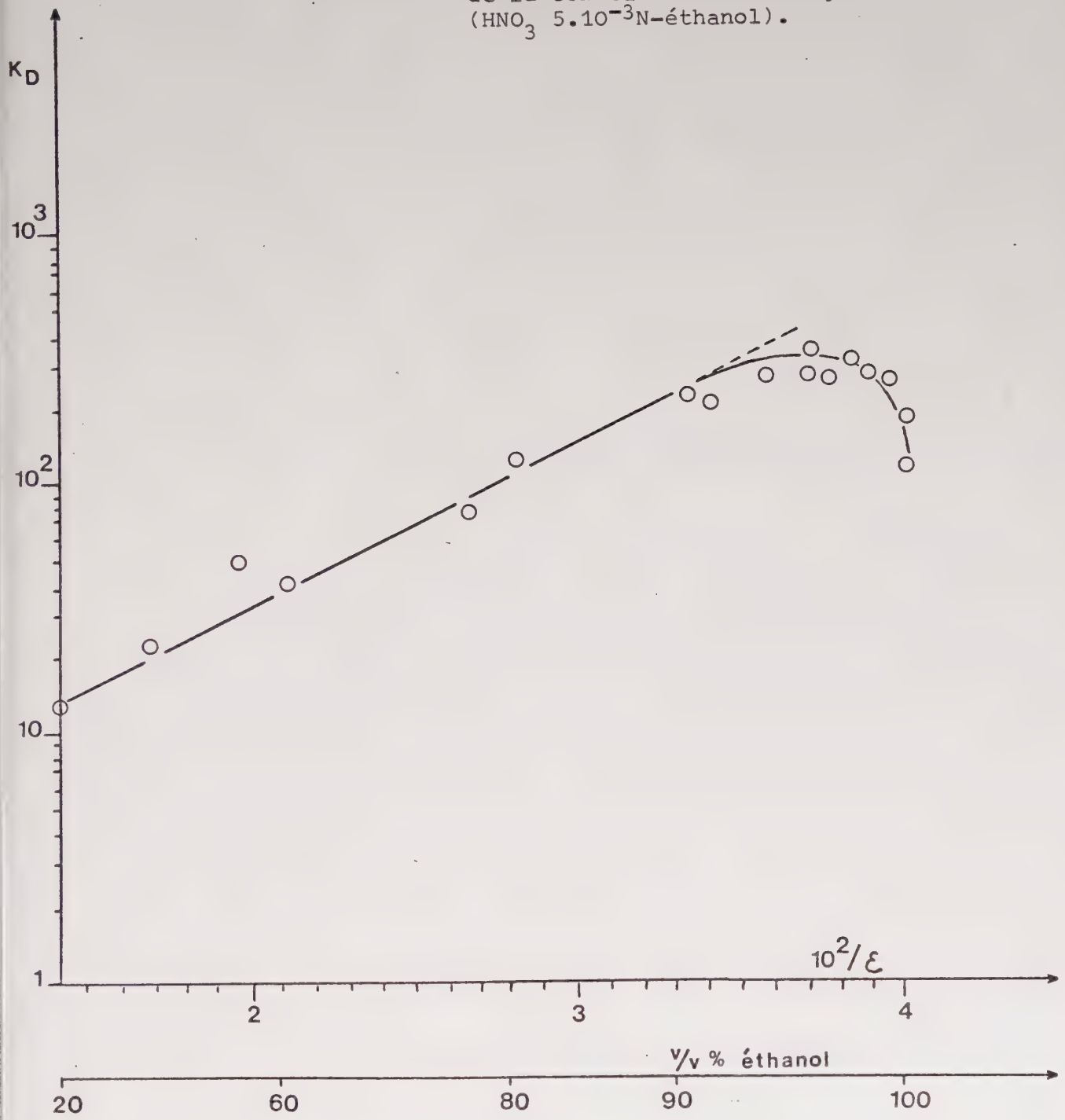


TABLEAU 16

Coefficients de distribution de l'ion Cu^{2+} en milieu HNO_3 0,01N-éthanol					
Concentration en éthanol	0%	20%	40%	60%	75%
K_D	10	24	44	89	188

Coefficients de distribution de l'ion Cu^{2+} en milieu HNO_3 0,01N-dioxanne					
Concentration en dioxanne	0%	20%	40%	60%	75%
K_D	10	16	28	38	75

Nos résultats sont présentés sur le tableau 17.

Nous remarquons que la présence de l'éthanol entraîne une augmentation de la capacité. Le même phénomène avait été remarqué lors d'une élévation de température (cf. § II.2.2.2. 1ère partie).

Tout se passe comme si de nouveaux groupes hydroxyles participaient à l'échange d'ions lors de l'élévation de température ou lors de l'abaissement de la constante diélectrique du milieu par la présence d'un solvant organique. Ces facteurs agissant sur les pKa des ions divalents pourraient les rendre suffisamment acides vis à vis de nouveaux groupes hydroxyles, non échangeables en milieu aqueux à 20°C, pour qu'ils puissent s'échanger avec de nouveaux protons.

Une autre explication peut être apportée à ce phénomène : l'agitation thermique et la présence du solvant organique diminuent l'importance du cortège d'eau de solvatation des ions divalents.

Si l'on suppose que la capacité peut être limitée par l'encombrement stérique des ions solvatés, comme il est possible pour l'ion Cu^{2+} (cf. § II.2.1.3. 1ère partie), la diminution du cortège d'eau de solvatation permettrait d'atteindre une capacité plus élevée pour cet ion. D'après le calcul du taux de recouvrement en milieu eau-80% d'éthanol, l'ion Cu^{2+} serait entouré d'une sphère d'eau de coordination si sa capacité était limitée par le recouvrement d'une monocouche.

TABLEAU 17

Ion	Capacité du SnO_2 en milieu aqueux (pH = 2 - 4)	Capacité du SnO_2 en milieu eau-80% d'éthanol (pH = 2 - 4)
Zn^{2+}	$1,2_5 \times 10^{-5}$ ion. g/g	$2,7 \times 10^{-5}$ ion.g /g
Cu^{2+}	$2,7 \times 10^{-5}$ ion.g /g	$6,0 \times 10^{-5}$ ion.g/g

II.2.2. Conclusion

Lors de notre étude, nous avons pu souligner quelques aspects du rôle du solvant organique sur la réaction d'échange des ions divalents, dans le cas du dioxyde d'étain.

Comme en milieu aqueux, la réaction s'écrit :

$$M^{2+}_{solution} + H^{+}_{SnO_2} \rightleftharpoons M^{2+}_{SnO_2} + H^{+}_{solution}$$

La présence du solvant organique, dans un domaine de teneurs inférieures à 90%, augmente l'affinité du dioxyde d'étain pour les ions divalents ; ceci se traduit par l'augmentation de la constante thermodynamique d'échange K_o', pour l'ion Cu^{2+} :

$K_o' = 22$ (dans l'eau)

$K_o' = 30$ (en milieu eau-60% acétone).

Cet effet peut être attribué à l'abaissement de la constante diélectrique du solvant qui stabilise les liaisons $\rangle Sn - O^{-} \ldots M^{2+}$.

Pour des concentrations en éthanol supérieures à 92%, l'augmentation de la teneur en solvant défavorise la fixation des ions divalents.

La nature du solvant, son pouvoir polarisant et solvatant influent également sur le comportement des ions divalents en solution et par conséquent, sur l'échange de ces ions.

La présence du solvant organique permet d'atteindre des capacités de rétention plus élevées pour les ions divalents. Ceci peut être attribué à deux phénomènes différents : 1) l'abaissement de la constante diélectrique du milieu qui rendrait les ions divalents

suffisamment acides pour qu'ils puissent s'échanger avec de nouveaux groupes hydroxyles.

2) le cortège d'eau de solvatation des ions divalents ayant diminué, ceci permettrait d'atteindre des taux de recouvrements plus élevés.

Dans la suite de ce travail, nous avons étudié le comportement de 46 éléments en milieu HNO_3 0,1N-eau-acétone.
D'après les résultats obtenus sur l'échange des ions divalents en milieu aqueux et hydro-organique, nous avons essayé de relier les propriétés chimiques de ces éléments, leur mécanisme de rétention au rôle du solvant.

De nouvelles possibilités de séparations chimiques sont apparues dans ces milieux, grâce à l'influence de l'acétone.

II.3. Etude générale du comportement de 46 éléments en milieu HNO_3 0,1 N-eau-acétone

II.3.1. Résultats expérimentaux

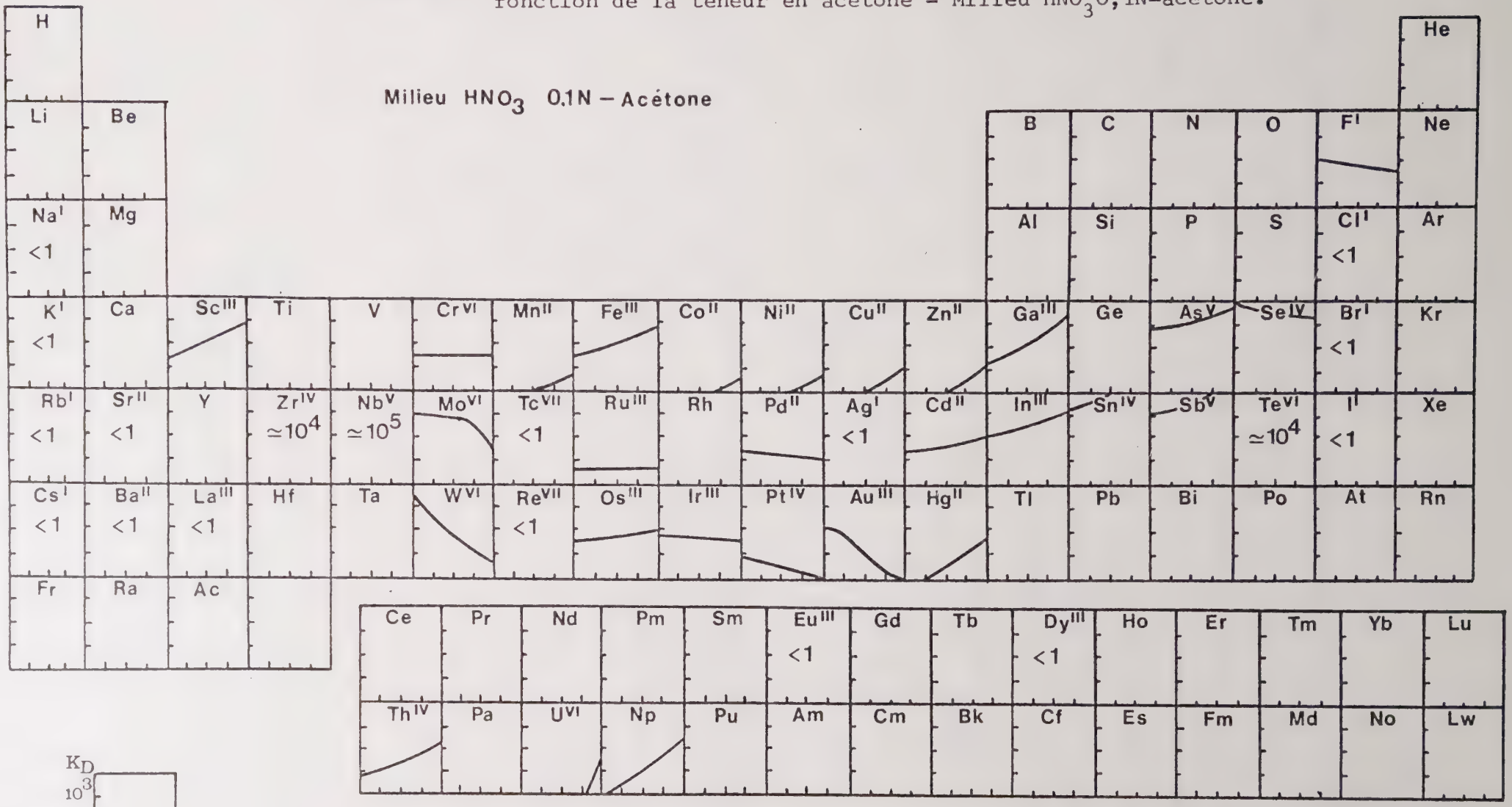
Nos résultats sont présentés sur la figure 24, sous la forme $\log K_D = f\left(\frac{V}{V}\ \%\ \text{acétone}\right)$.

II.3.2. Influence de la présence d'acétone sur le comportement des différents groupes d'éléments

Les éléments peuvent être classés en plusieurs groupes, suivant leur degré d'oxydation :

- les éléments de degré d'oxydation + 1, + 2 et - 1 ne sont pas retenus par le dioxyde d'étain, quel que soit la teneur en acétone.

Fig. 24 : Variation du coefficient de distribution de 46 éléments en fonction de la teneur en acétone - Milieu HNO_3 0,1N-acétone.

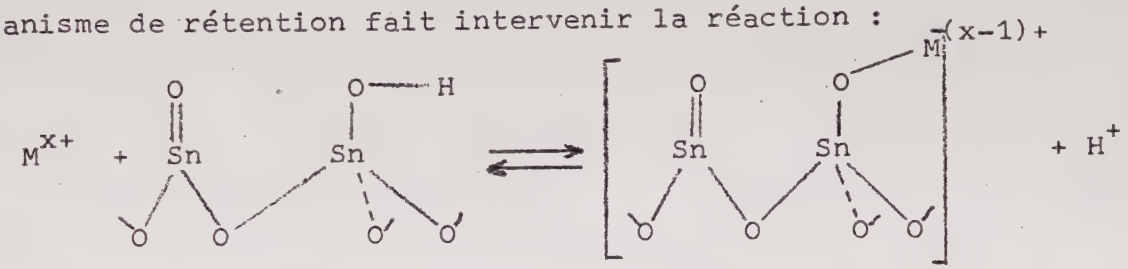


Ceci est en accord avec le caractère faiblement acide des cations.

Seul l'anion F^- est fixé par le dioxyde d'étain.

- les éléments de degré d'oxydation + 3 et + 4 : leur rétention est très forte dans ce milieu excepté pour les terres rares et les éléments de la mine de platine. De plus, leur rétention est de plus en plus forte quand la concentration en acétone augmente.

Ces cations sont en effet très hydrolysables et leur mécanisme de rétention fait intervenir la réaction :

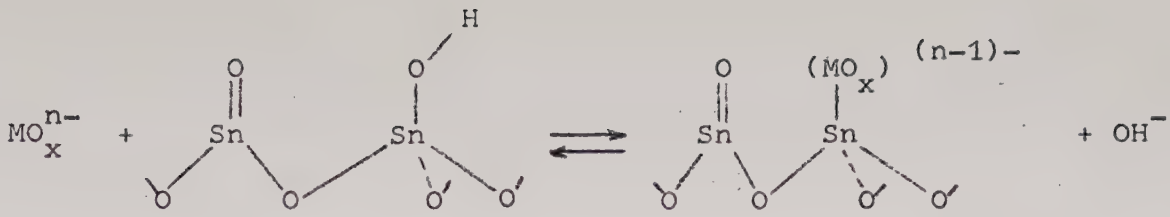


cette réaction n'étant sans doute qu'une étape, comme dans le cas de l'ion Fe^{3+} (cf. § II.3. 1ère partie).

Le solvant peut favoriser cette réaction d'échange en stabilisant les liaisons $\diagup\!\!\diagdown Sn - O^- \ldots M^{x+}$ par l'abaissement de la constante diélectrique de la solution ; ceci expliquerait que la rétention soit plus forte en présence d'acétone.

L'affinité du dioxyde d'étain est d'autant plus grande que la charge du cation est plus élevée, le pKa du cation étant alors d'autant plus petit.

- les éléments de degré d'oxydation + 5 et + 6 : ils sont très fortement retenus. Dans ces solutions, ils existent sous forme d'oxyanions MO_x^{n-} ; le mécanisme de rétention est sans doute le suivant :



Nous avons en effet remarqué que leur rétention était meilleure en milieu acide (109).

La rétention des éléments de degré d'oxydation + 5 est favorisée par la présence d'acétone alors que celle des éléments de degré d'oxydation + 6 est défavorisée.

Dans le cas de W^{VI} et Mo^{VI}, les solutions riches en acétone présentaient des colorations jaunes qui pourraient être attribuées à la formation de complexes acide tungstique-acétone et acide molybdique-acétone.

- les éléments de degré d'oxydation + 7 ne sont pas retenus quelle que soit la teneur en acétone.

II.4. Possibilités de séparations radiochimiques sur SnO_2 en milieu hydro-organique

II.4.1. Bibliographie

Des possibilités de séparations radiochimiques sur le dioxyde d'étain ont été proposées par quelques auteurs :

Brandone (52) propose de séparer l'antimoine du zinc et du chrome en milieu HNO_3 1N pour une analyse par radioactivation du magnésium métallique. Il propose également de fixer le phosphore sur le dioxyde d'étain en vue de doser le chrome dans le sang par analyse par radioactivation.

Cleyrergue (112) propose un schéma d'analyse systématique du fer par radioactivation. Celui-ci est présenté sur la figure 25 ;

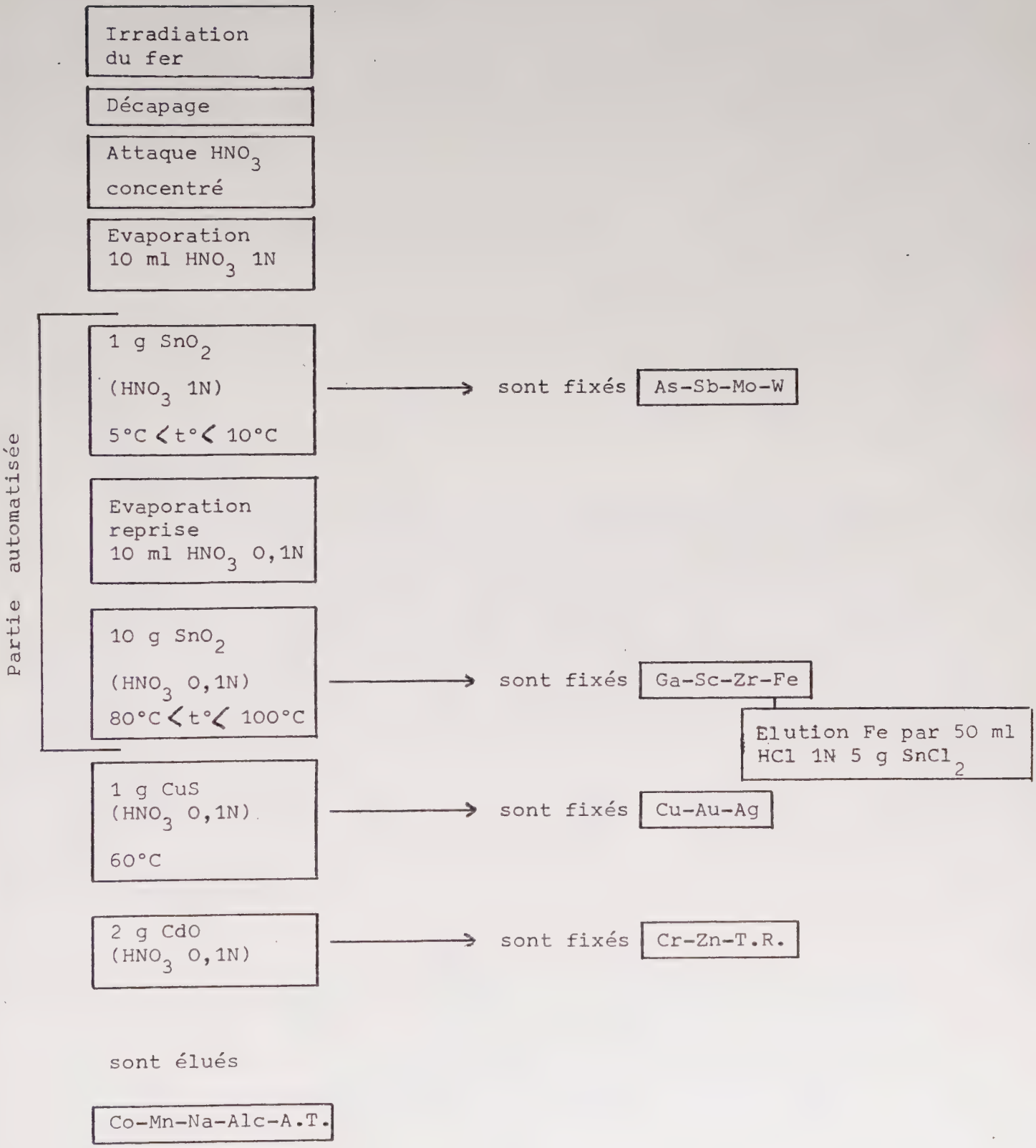


Fig .25 : Schéma d'analyse systématique du fer.

le dioxyde d'étain est utilisé dans plusieurs séparations. Il est à remarquer que pour retenir quantitativement le fer sur la colonne de dioxyde d'étain, la température doit être fixée entre 80°C et 100°C. Cela pose un problème technologique qui alourdit un peu l'automatisation.

II.4.2. Différentes séparations

II.4.2.1. Séparation Fe^{3+}/Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}.

D'après la figure 24, il apparaît qu'en milieu HNO_3 0,1N-40% acétone, le fer (III) peut être séparé de Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} et Mn^{2+} à température ambiante. Cette séparation est présentée sur la figure 26.

En présence d'acétone, cette séparation est possible à température ambiante alors que, lors du schéma d'analyse par radioactivation du fer (112), cette séparation avait lieu en milieu HNO_3 0,1 N à température comprise entre 80°C et 100°C. Cependant, il n'a pas été possible d'adapter notre méthode à ce schéma d'analyse : la capacité du dioxyde d'étain, dans nos conditions est faible (4 mg de Fer par g de SnO_2) et la cinétique de fixation est lente. Cette méthode de séparation n'est utilisable que pour de faibles quantités de chaque élément ($\leqslant$ 1 mg).

II.4.2.2. Séparation Cu^{2+}/Mn^{2+}.

D'après le tableau 14, il apparaît qu'en milieu HNO_3 0,01N-50% acétone, le manganèse est élué alors que le cuivre est fixé ; le cuivre est élué en milieu HNO_3 0,1N-40% acétone (figure 25).

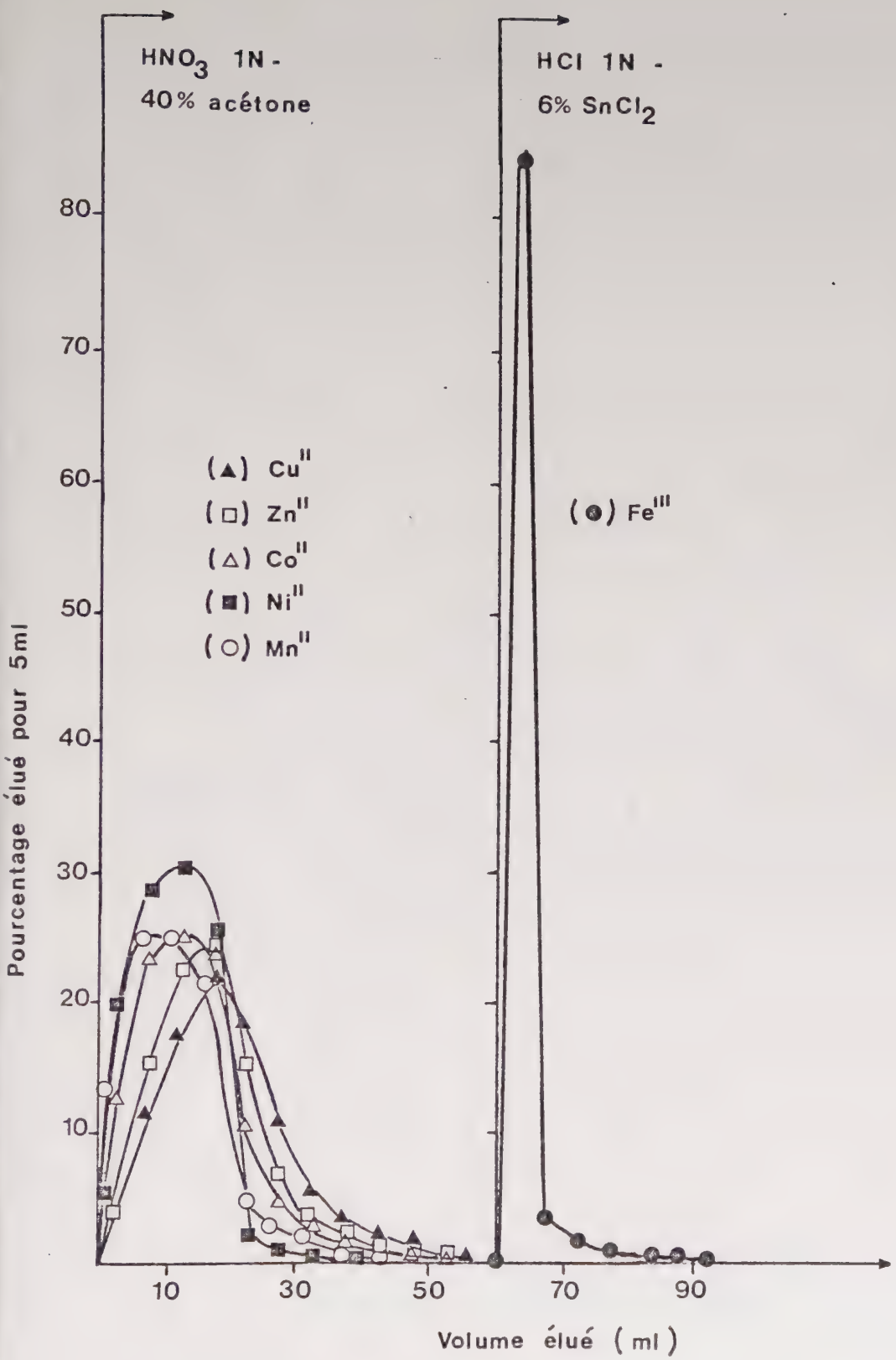


Fig. 26 : Séparation Fe^{III}/Cu^{II}, Zn^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Mn^{II}.

Cette séparation Cu^{2+}/Mn^{2+} est présentée sur la figure 27.

L'avantage des conditions proposées est que cette séparation peut être rapide : la viscosité est faible, la vitesse d'écoulement à la pression atmosphérique est d'environ 1cc/mn. Elle pourrait être utilisée pour séparer des isotopes de courtes périodes en analyse par radioactivation.

II.4.2.3. Séparation Sc^{3+}, Fe^{3+}/Terres Rares.

D'après la figure 24, il apparaît qu'en milieu HNO_3 0,1N-90% acétone, il est possible de fixer Sc^{3+} et Fe^{3+} sur une colonne de SnO_2 alors que les terres rares sont éluées.

Cette séparation peut être appliquée à l'analyse par activation neutronique des terres rares dans les roches.

Le mode opératoire de cette analyse, appliquée à un granit étalon GA est le suivant :

- Irradiation de 100 mg de poudre de roche pendant 17 heures, dans le réacteur EL_3 du C.E.N./SACLAY. Décroissance des radioisotopes pendant 10 Jours.

- Dissolution à chaud de la poudre de roche en milieu acide fluorhydrique - acide perchlorique (3 reprises).

- Evaporation de la solution et reprise à l'eau déminéralisée.

- Evaporation de l'eau et reprise à l'acide nitrique 1N.

- Dilution au 1/10 par l'acétone (milieu HNO_3 0,1 N - 90% acétone).

La solution est versée sur une colonne contenant 20 g de dioxyde d'étain, prélavée par une solution HNO_3 0,1N-90% acétone. La vitesse d'écoulement est environ 1 cc/mn à la pression atmosphérique.

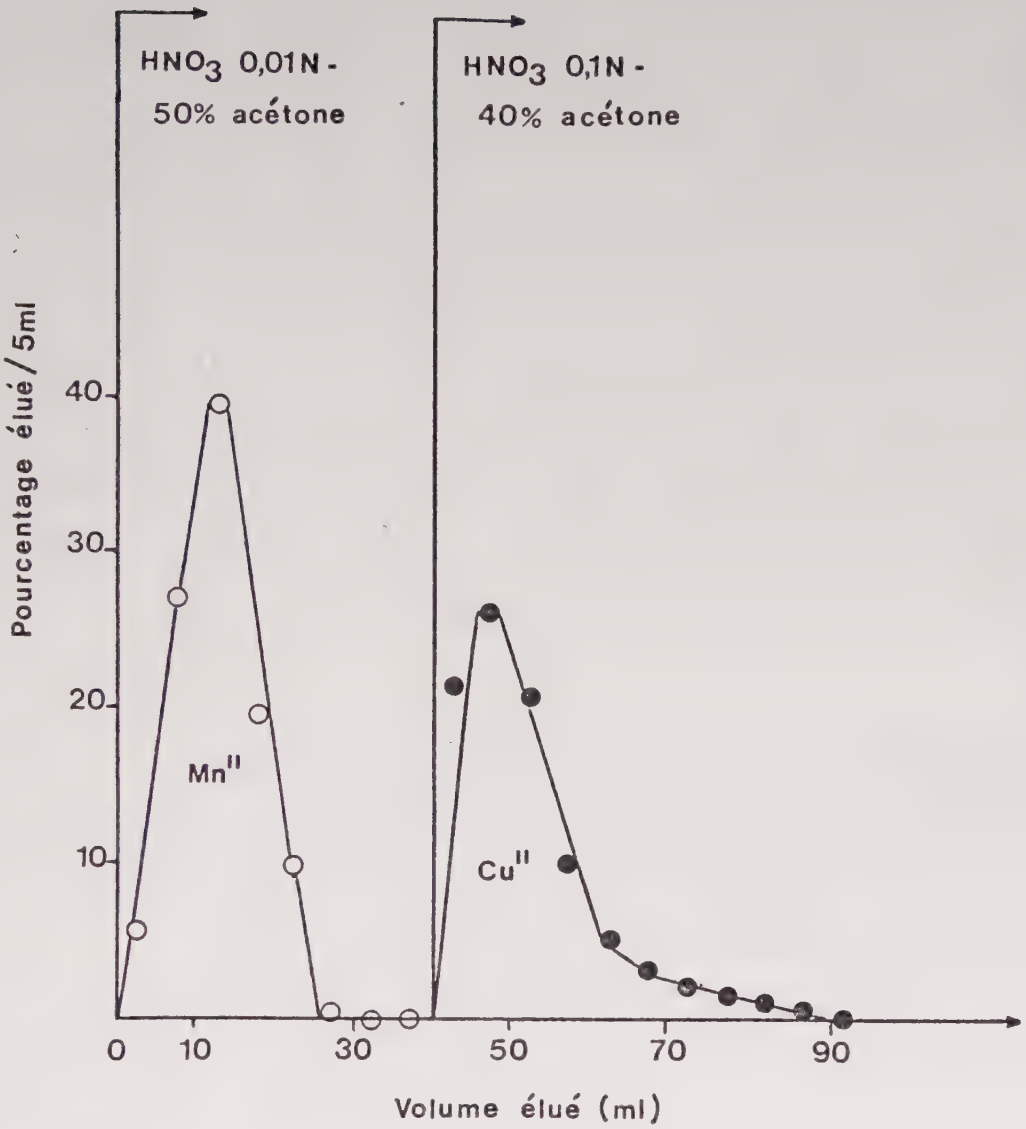


Fig. 27 : Séparation Mn^{II}/Cu^{II}.

Une spectrométrie gamma a été effectuée sur la colonne et sur l'éluat à l'aide d'un ensemble de spectrométrie équipé d'une sonde Ge(Li).

Les spectres obtenus sont présentés sur la figure 28. Scandium, Fer et une partie du Cobalt sont fixés sur la colonne. Les Terres Rares (Lanthane, Cérium, Néodyme, Samarium, Europium, Terbium, Ytterbium, Luthétium) sont dans l'éluat; les pertes sont inférieures à 1%. D'autres éléments accompagnent les Terres Rares : Baryum, Chrome, Césium, Manganèse ($^{54}Fe(n,p)\ ^{54}Mn$) , Rubidium, Zinc, Cobalt (une partie), Sodium. Les échantillons de roche qui pourront être analysés par cette méthode devront contenir peu d'alcalins, d'alcalino-terreux et de métaux de la première série de transition.

Les résultats de dosage des terres rares que nous avons obtenus par cette méthode pour deux granits étalon GA et GSN sont en accord avec les données bibliographiques.

L'intérêt de ce mode opératoire est sa rapidité comparée à celle du mode opératoire mis au point par TREUIL et al. (123) ; cependant les types d'échantillons de roches analysés seront limités par les éléments accompagnant les terres rares.

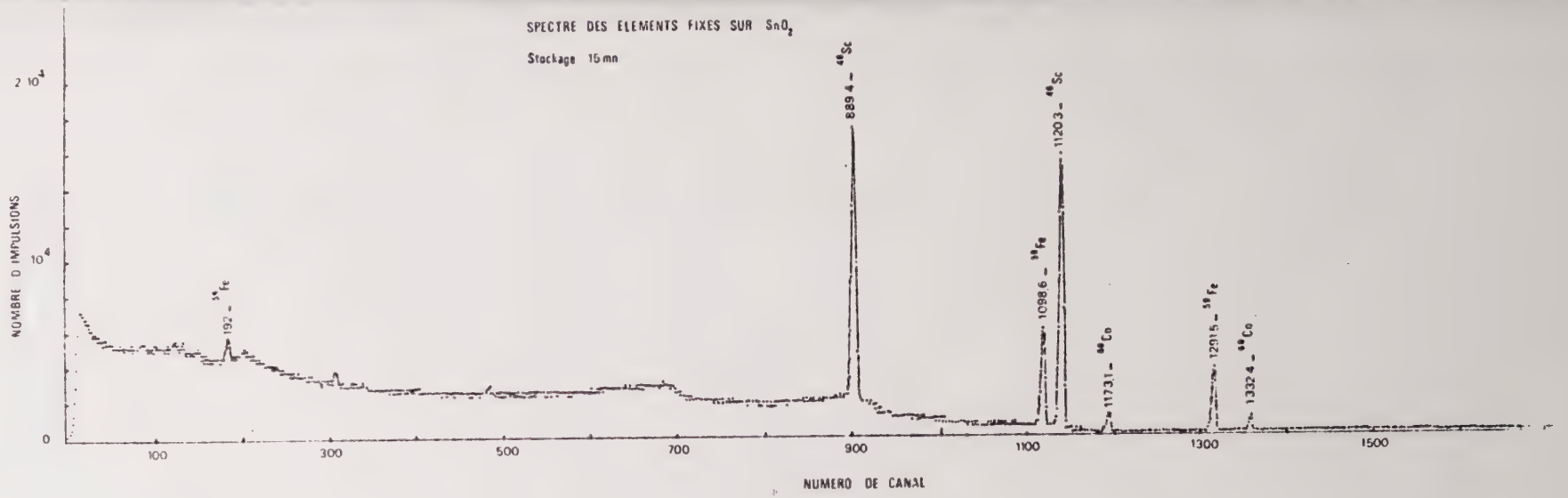
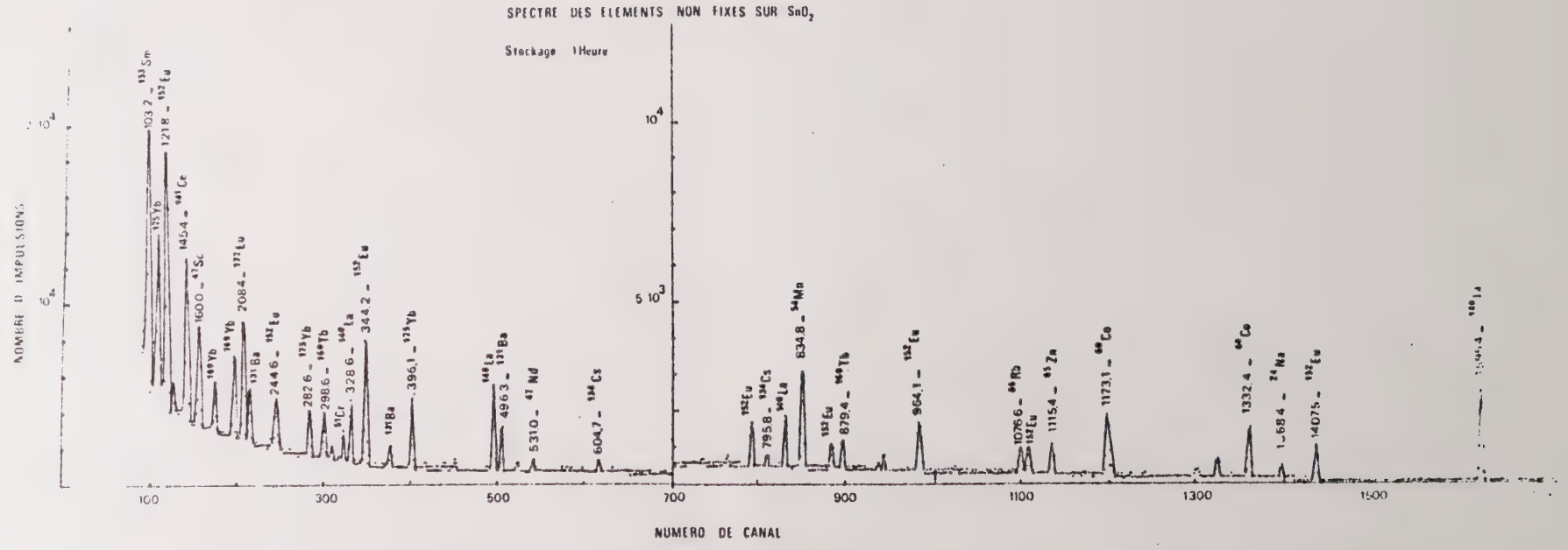


Fig. 28 : Séparation Sc^{3+}, Fe^{3+}/terres rares.



C O N C L U S I O N

Notre travail porte sur la rétention des éléments de la première série de transition sur le dioxyde d'étain Carlo-Erba ; notre premier but a été la mise en évidence des groupes responsables des propriétés échangeuses d'ions de cet oxyde ainsi que du mécanisme d'échange.

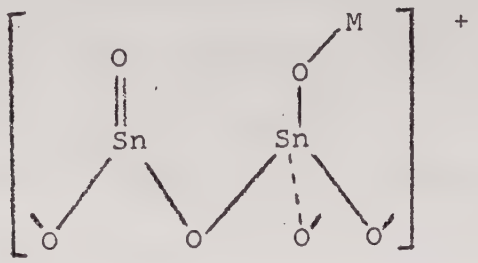
Nous avons effectivement pu doser une acidité de Brönstedt bien que celle-ci ait été contestée par des études en spectroscopie Infra-Rouge (45). Des études par ATG, BET et RX nous ont permis d'attribuer cette acidité à des groupes hydroxyles de surface. Ceux-ci ont été mis en évidence en spectroscopie Infra-Rouge (44 - 45).

Nous avons établi que les ions divalents s'échangent avec les protons de ces groupes hydroxyles ; notre résultat est différent de l'hypothèse de Donaldson (53) qui confère les propriétés d'échangeur d'ions à l'eau adsorbée sur le dioxyde d'étain. La moitié des protons acides est échangeable par l'ion Cu^{2+} ; le tiers est échangeable par les ions Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} et Mn^{2+}. La réaction d'échange :

$$M^{2+}_{solution} + H^{+}_{SnO_2} \rightleftharpoons M^{2+}_{SnO_2} + H^{+}_{solution}$$

est équilibrée, faiblement endothermique, de stoéchiométrie 1 M^{2+} : 1 H^{+}.

Les constantes thermodynamiques d'échange se classant comme les constantes d'hydrolyse de ces ions, donc comme la stabilité des liaisons M^{2+} —— O ——. Le complexe formé semble donc être de la forme :



D'après nos résultats obtenus par ATG et par ESCA, les ions divalents sont fixés entourés d'eau de coordination. Dans le cas de l'ion Cu^{2+}, la capacité de rétention pourrait être limitée par une monocouche de l'ion entouré de deux sphères d'eau de coordination.

Les résultats obtenus en ESCA confirment l'environnement faiblement électronégatif dans le cas de l'ion Cu^{2+} et une liaison du type M^{2+} —— O ——. Des études par microélectrophorèse permettraient d'étudier la variation de la charge de surface du SnO_2 lors de la fixation de ces éléments divalents (31, 32).

Dans le cas de l'ion Fe^{3+}, la réaction d'échange n'est pas réversible. Lorsque l'ion Fe^{3+} se fixe, $3H^+$ sont libérés en solution. D'après nos résultats obtenus en ESCA et par spectroscopie Mössbauer, il semble que le fer soit présent à la surface du dioxyde d'étain sous forme d'agglomérats, ceux-ci n'ayant pas pu être mis en évidence à cause de leur taille (quelques centaines d'Angströms). Ces résultats nous ont amenée à imaginer un mode de fixation de l'ion Fe^{3+} faisant intervenir à la fois la réaction d'échange d'ions et d'hydrolyse.

Le second but de cette étude était d'examiner l'influence d'un solvant organique sur la fixation des éléments de la première série de transition sur la résine cationique Dowex 50 X 8 et sur le dioxyde d'étain.

L'étude particulière de la fixation de Ga^{3+} sur la résine Dowex 50 X 8 en milieu HCl-eau-dioxanne nous a permis de mettre en évidence les différents phénomènes entrant en jeu :

Pour les faibles concentrations en dioxanne, l'abaissement de la constante diélectrique du milieu favorise la réaction d'échange d'ions :

$$GaCl^{2+}_{solution} + 2\ H^{+}_{résine} \rightleftharpoons GaCl^{2+}_{résine} + 2\ H^{+}_{solution}$$

La pression de gonflement de la résine croît avec la concentration en dioxanne, ce qui augmente l'affinité de la résine pour l'ion $GaCl^{2+}$.

Pour les fortes concentrations en dioxanne, l'abaissement de la constante diélectrique favorise la formation des complexes supérieurs du gallium, ce qui entraîne la décroissance du coefficient de distribution. D'autres facteurs défavorables à la fixation interviennent : la solvatation du gallium par le dioxanne et la diminution de la pression de gonflement. Tous ces phénomènes entrent également en jeu lors de la fixation des ions Fe^{3+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} et Mn^{2+}.

Dans le cas du dioxyde d'étain, le rôle du solvant est plus simple puisqu'il n'y a plus de gonflement de l'échangeur, la

structure de celui-ci étant rigide.

Lors de l'étude de la réaction d'échange des ions divalents sur le dioxyde d'étain, en milieu HNO_3-eau-acétone, nous avons établi que la stoéchiométrie de cette réaction est 1 M^{2+} : 1 H^+, comme en milieu aqueux. La présence du solvant organique augmente l'affinité du dioxyde d'étain pour les ions divalents ; cet effet est attribué à l'abaissement de la constante diélectrique du milieu qui stabiliserait la liaison $\rangle Sn - O^- \ldots M^{2+}$.

La nature du solvant, son pouvoir polarisant, son pouvoir solvatant influent également sur le comportement des ions en solution et par conséquent sur leur fixation.

La présence du solvant organique permet d'atteindre des capacités de rétention plus élevées pour les ions divalents ; ceci peut être dû à deux phénomènes différents :

- la présence du solvant peut rendre les ions divalents suffisamment acides pour qu'ils puissent s'échanger avec de nouveaux groupes hydroxyles.

- le cortège d'eau de solvatation des ions ayant diminué, à cause de la présence du solvant, ceci permettrait d'atteindre un taux de recouvrement de la surface du dioxyde d'étain plus élevé.

Le solvant organique influant sur les affinités du dioxyde d'étain pour les différents ions, nous avons pu mettre au point de nouvelles possibilités de séparations radiochimiques sur le SnO_2, dans les milieux hydro-organiques. La séparation Sc^{3+}, Fe^{3+}/Terres Rares a pu être appliquée au dosage des terres rares dans les roches par radioactivation.

Comme nous l'avons dit précédemment, les échangeurs minéraux sont très appréciés pour leur teneur aux rayonnements, aux fortes températures et aux acides. Dans le cas du dioxyde d'étain, ces qualités sont satisfaites ; cependant, son utilisation aux fins de séparations chimiques est limitée par sa faible capacité de rétention et par l'irréversibilité de la fixation de certains éléments.

Une des possibilités d'application de ces oxydes, semble être la préconcentration d'éléments lourds, en particulier à partir de l'eau de mer, leur prix de revient étant moins élevé que celui des résines organiques. La récupération de l'uranium de l'eau de mer par des acides titaniques a déjà fait l'objet d'études (113).

A N N E X E E X P E R I M E N T A L E

I - ETUDES EN SOLUTION

I.1. Utilisation de traceurs radioactifs

I.1.1. Détermination des coefficients de distribution

I.1.1.1. Principe.

Nous avons utilisé la méthode dite "statique" (66) : le solide est agité en présence d'une solution contenant l'élément étudié en concentration 10^{-4}M. Une partie de l'élément en solution est retenue par le solide. Le coefficient de distribution limite K_D de l'élément est défini comme suit :

$$K_D = \frac{M_R}{M_S}$$

M_R : masse de l'élément fixé sur le solide par gramme de solide.

M_S : masse de l'élément resté en solution par millilitre de solution.

L'utilisation des radioisotopes permet de suivre la fixation des éléments étudiés.

I.1.1.2. Mode opératoire.

- Préparation des traceurs radioactifs.

Les radioisotopes, obtenus par irradiation neutronique, ont été formés lors de l'irradiation d'une partie du sel, dans un des

réacteurs (OSIRIS ou EL 3) du C.E.N./Saclay (cf. tableau 18).

$^{57}Ni^{*}$ est obtenu par la réaction $^{54}Fe(\alpha,n)^{57}Ni^{*}$; cette irradiation a eu lieu au Cyclotron à énergie fixe de Saclay.

Le technétium 99 m est obtenu par désintégration β^- de l'isotope ^{99}Mo. Les réactions nucléaires sont les suivantes :

$$^{98}_{42}Mo \xrightarrow{(n,\gamma)} {}^{99}_{42}Mo \xrightarrow[T = 67h]{\beta^-} {}^{99m}_{43}Tc \longrightarrow {}^{99}_{43}Tc \xrightarrow[T = 3 \times 10^5 ans]{\beta^-} {}^{99}_{44}Ru \text{ stable}$$

L'étude du comportement du technétium est impossible en présence de molybdène puisque ces éléments sont en équilibre ; nous les avons séparés par chromatographie sur une colonne de dioxyde d'étain (52).

Les radioisotopes ^{131}I et ^{239}Np sont obtenus respectivement par décroissance β^- des radioisotopes ^{131}Te et ^{239}U. ^{131}Te et ^{239}U ayant des périodes de l'ordre de 20 mn, il suffit d'attendre que ceux-ci aient totalement décru pour utiliser les radioisotopes-fils comme traceurs, sans séparation chimique.

Dans le cas du technétium et du neptunium, il n'est pas possible d'ajouter une quantité pondérale d'élément entraîneur lors de la mise en équilibre solide-solution.

- Préparation du dioxyde d'étain.

Celui-ci a été préparé par Carlo-Erba (Milan-Italie) par un procédé protégé par une licence Euratom. Son nom commercial est TDO.

TABLEAU 18

CARACTERISTIQUES DES RADIOISOTOPES (114)

adioisotope	Réaction nucléaire	Composé irradié	Energie γ (KeV) (pic le plus intense)	Période
^{18}F	$^{6}Li(n,\alpha)H^{3}$ $^{16}O(H^{3},n)^{18}F$	Li_2CO_3	511	109,7 mn
^{24}Na	$^{23}Na(n,\gamma)^{24}Na$	$NaNO_3$	1369	14,9 h
^{38}Cl	$^{37}Cl(n,\gamma)^{38}Cl$	NH_4Cl	1600	37,3 mn
^{42}K	$^{41}K(n,\gamma)^{42}K$	KNO_3	1524	12,4 h
^{46}Sc	$^{45}Sc(n,\gamma)^{46}Sc$	$Sc_2(SO_4)_3,6H_2O$	889	83,9 j
^{51}Cr	$^{50}Cr(n,\gamma)^{51}Cr$	$K_2Cr_2O_7$	315	27,8 j
^{56}Mn	$^{55}Mn(n,\gamma)^{56}Mn$	$Mn(NO_3)_2,4H_2O$	847	2,6 h
^{59}Fe	$^{58}Fe(n,\gamma)^{59}Fe$	fourni par le service des Radioéléments CEN/SACLAY	1095, 1292	45,6 j

^{60}Co	$^{59}Co(n,\gamma)^{60}Co$	fourni par le service des radioéléments CEN/SACLAY	1173, 1332	5,26 ans
^{65}Ni	$^{64}Ni(n,\gamma)^{65}Ni$	$Ni(NO_3)_2,6H_2O$	1481	2,56 h
^{64}Cu	$^{63}Cu(n,\gamma)^{64}Cu$	$Cu(NO_3)_2,3H_2O$	511	12,8 h
^{69m}Zn	$^{68}Zn(n,\gamma)^{69m}Zn$	$Zn(NO_3)_2,6H_2O$	439	13,8 h
^{72}Ga	$^{71}Ga(n,\gamma)^{72}Ga$	$Ga(NO_3)_3,9H_2O$	835	14,1 h
^{76}As	$^{75}As(n,\gamma)^{76}As$	As	559	26,4 h
^{75}Se	$^{74}Se(n,\gamma)^{75}Se$	SeO_2	136, 265	120,4 j
^{82}Br	$^{81}Br(n,\gamma)^{82}Br$	NH_4Br	777	35,4 h
^{86}Rb	$^{85}Rb(n,\gamma)^{86}Rb$	$RbNO_3$	1078	18,7 j
^{87m}Sr	$^{86}Sr(n,\gamma)^{87m}Sr$	$Sr(NO_3)_2$	388	2,8 h
^{95}Zr	$^{94}Zr(n,\gamma)^{95}Zr$	Zr	724, 756	65 j
^{95}Nb	$^{94}Zr(n,\gamma,\beta^-)^{95}Nb$	Zr	765	35 j
^{99}Mo	$^{98}Mo(n,\gamma)^{99}Mo$	$(NH_4)_6(MO_7O_{24}),4H_2O$	740	66 h
^{99m}Tc	$^{98}Mo(n,\gamma,\beta^-)^{99m}Tc$		140	6,0 h
^{105}Ru	$^{104}Ru(n,\gamma)^{105}Ru$	$RuCl_3$	726	4,4 h

^{109}Pd	$^{108}Pd(n,\gamma)^{109}Pd$	Pd	88	13,5 h
^{110m}Ag	$^{109}Ag(n,\gamma)^{110m}Ag$	$AgNO_3$	658, 885	255 j
^{115}Cd	$^{114}Cd(n,\gamma)^{115}Cd$	$Cd(CH_3COO)_2,2H_2O$	530	53,5 h
$^{116m1}In$	$^{115}In(n,\gamma)^{116m1}In$	$In_2(SO_4)_3,9H_2O$	1293	54 mn
^{113}Sn	$^{112}Sn(n,\gamma)^{113}Sn$	$SnCl_4$	255	115 j
^{122}Sb	$^{121}Sb(n,\gamma)^{122}Sb$	$KSb(OH)_6$	564	2,8 j
^{131}Te	$^{130}Te(n,\gamma)^{131}Te$	Te	150	24,8 mn
^{131}I	$^{130}Te(n,\gamma,\beta^-)^{131}I$		364	8 j
^{134}Cs	$^{133}Cs(n,\gamma)^{134}Cs$	$CsNO_3$	605, 796	2,0 ans
^{139}Ba	$^{138}Ba(n,\gamma)^{139}Ba$	$Ba(NO_3)_2$	166	83 mn
^{140}La	$^{139}La(n,\gamma)^{140}La$	$La(NO_3)_3,6H_2O$	487	40,2 h
$^{152m1}Eu$	$^{151}Eu(n,\gamma)^{152m1}Eu$	$Eu(NO_3)_3,6H_2O$	842, 963	9,3 h
^{165}Dy	$^{164}Dy(n,\gamma)^{165}Dy$	$Dy(NO_3)_3,5H_2O$	361	139 mn
^{180m}Hf	$^{179}Hf(n,\gamma)^{180m}Hf$	Hf	333	5,5 h
^{187}W	$^{186}W(n,\gamma)^{187}W$	Li_2WO_4	479	23,8 h
^{186}Re	$^{185}Re(n,\gamma)^{186}Re$	$KReO_4$	137	90 h
^{191}Os	$^{190}Os(n,\gamma)^{191}Os$	$OsCl_3$	129	15 h

^{191}Os	$^{190}Os(n,\gamma)^{191}Os$	$OsCl_3$	129	15 h
^{194}Ir	$^{193}Ir(n,\gamma)^{194}Ir$	$IrCl_3$, $3H_2O$	328	18 h
^{191}Pt	$^{190}Pt(n,\gamma)^{191}Pt$	Pt	539	3 j
^{198}Au	$^{197}Au(n,\gamma)^{198}Au$	Au	412	2,7 j
^{199m}Hg	$^{198}Hg(n,\gamma)^{199m}Hg$	$HgCl_2$	158	43 mn
^{233}Th	$^{232}Th(n,\gamma)^{233}Th$	$Th(NO_3)_4$,$4H_2O$	87	22,3 mn
^{239}U	$^{238}U(n,\gamma)^{239}U$	$UO_2(NO_3)_2$,$6H_2O$	75	23,5 mn
^{239}Np	$^{238}U(n,\gamma,\beta^-)^{239}Np$	$UO_2(NO_3)_2$,$6H_2O$	106	2,3 j

Sa granulométrie est comprise entre 100 µ et 500 µ. Il est utilisé tel quel.

- Préparation de la résine cationique Dowex 50 X 8 (200 - 400 mesh).

La résine a une granulométrie sélectionnée par tamisage selon la méthode décrite par Jardy, Barbier et Rosset (115).
Le traitement est ensuite effectué comme suit :

- lavage en colonne par HCl 6 N.

- lavage en colonne par l'eau permutée jusqu'à neutralité des eaux de rinçage.

- séchage à l'air.

Pour nos expériences, nous avons utilisé la résine séchée à l'air dont l'humidité est environ 17% en poids. Pour le calcul des coefficients de distribution, le poids de résine a été déterminé après séchage à 100°C, pendant 48 heures.

- Conditions opératoires :

2 g de solide sont agités avec 50 ml de solution 10^{-4} M de l'élément étudié ; la composition de la solution varie avec les conditions de l'étude.

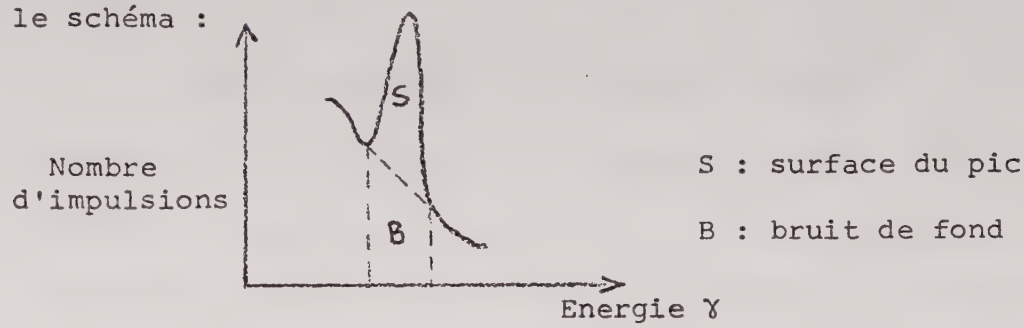
Le mélange est agité dans des flacons de polyéthylène fermés hermétiquement ; à température ambiante (20°C $\pm$ 2°C) l'équilibre est atteint au bout de 2 heures pour le système solution-SnO_2 et au bout de 6 heures pour le système solution-résine.

Après centrifugation de la solution, la liqueur surnageante est prélevée et la radioactivité restante Ax est comparée à la radioactivité initiale Ao en tenant compte de la décroissance du radioisotope utilisé.

La mesure des radioactivités est réalisée par spectrométrie γ

à l'aide d'un scintillateur NaI(Tl) relié à un sélecteur multicanaux.

Le photopic γ obtenu pour un radioisotope se présente suivant le schéma :



L'erreur relative sur la mesure est égale à :

$$\frac{100\ \sqrt{S + 2\,B}}{S}$$

L'activité spécifique des traceurs préparés devra être suffisante pour que l'erreur due à la mesure de radioactivité ne soit pas supérieure à 1%.

La radioactivité étant proportionnelle à la masse totale de l'élément, le coefficient de distribution limite est calculé suivant la relation :

$$K_D = \frac{(A_o - A_x)_R}{(Ax)_s}$$

Les indices R et S désignent les radioactivités ramenées respectivement à 1 g de solide et à 1 ml de solution.

La détermination des coefficients de distribution a été faite au minimum deux fois.

La sélectivité, dans le cas de la séparation de deux ions M_1 et M_2 est définie par le rapport :

$$\frac{K_D\ (M_1)}{K_D\ (M_2)}$$

M_1 étant l'ion dont l'affinité pour le solide est la plus grande, la sélectivité sera d'autant meilleure que le rapport est le plus élevé.

I.1.2. Etablissement de l'isotherme d'échange

Celle-ci a été tracée dans le cas de la fixation de l'ion Cu^{2+} sur le dioxyde d'étain (figure8).

Les équilibres sont établis pour différentes concentrations initiales en cuivre ; la concentration de l'ion Cu^{2+} fixé sur le solide et resté en solution, à l'équilibre est déterminée grâce à l'utilisation du radioisotope $^{64}Cu^{*}$.

Les conditions opératoires sont les suivantes : les équilibres solution-solide sont réalisés , en agitant, dans des flacons de polyéthylène fermés hermétiquement, 50 ml de solution $NaNO_3$ 0,1 N (force ionique constante) (a) contenant des concentrations initiales en cuivre de 10^{-4} M à 10^{-2}M, avec 2 g de dioxyde d'étain. Deux heures d'agitation permettent d'atteindre l'équilibre à 20°C $\pm$ 1°C et à 80°C $\pm$ 2°C.

La mesure de pH a lieu à l'équilibre. Après séparation solide-liquide par centrifugation, la comparaison des radioactivités initiale et finale d'une partie de la solution permet de calculer les valeurs de $[Cu^{2+}]_{SnO_2}$ et $[Cu^{2+}]_{solution}$ (exprimées en molécules.g par litre de suspension).

I.1.3. Etude de la réversibilité des équilibres

500 ml de solution $NaNO_3$ 0,1 N, de concentration initiale 10^{-4}M en élément, est mise en contact avec 20 g de dioxyde d'étain.

a) Na^+ et NO_3^- ne sont pas fixés sur le dioxyde d'étain dans nos conditions expérimentales.

La valeur du pH est déterminée à l'équilibre ainsi que la quantité d'élément restant en solution (500 µl de solution sont prélevés sur lesquels la quantité d'élément restant en solution est déterminée grâce à la détection de la radioactivité). Par additions de 500 µl d'acide nitrique concentré, le pH d'équilibre est amené à des valeurs de plus en plus faibles. Le rapport $\frac{\text{volume de solution}}{\text{masse de solide}}$ reste inchangé ; la force ionique égale à 0,1 n'est pas modifiée de façon importante, la valeur du pH variant de 5 à 2. Ainsi, point par point, on trace l'isotherme de la réaction :

$$M^{2+}_{SnO_2} + H^{+}_{solution} \longrightarrow M^{2+}_{solution} + H^{+}_{SnO_2}$$

Des additions successives de 500 µl de soude concentrée ont permis de tracer l'isotherme de la réaction :

$$M^{2+}_{solution} + H^{+}_{SnO_2} \longrightarrow M^{2+}_{SnO_2} + H^{+}_{solution}$$

Dans le cas de l'étude de la réaction d'échange de l'ion Fe^{3+}, les conditions opératoires sont différentes : la force ionique est égale à 5,5 et la concentration en H^+ varie entre $10^{-1,5}$ et $10^{-0,5}$.

I.1.4. Détermination des capacités de rétention

La détermination des capacités de rétention est faite suivant la méthode de Glaeser (116) : le diagramme représentant la quantité de cation en excès en fonction de la quantité initiale

présente est une droite de pente + 1 qui, prolongée jusqu'à l'axe des x, détermine la capacité de rétention.

Les équilibres solution-solide sont réalisés en agitant dans des flacons en polyéthylène 50 ml de solution $NaNO_3$ 0,1 N, contenant des concentrations initiales en élément de 3×10^{-3}M à 5×10^{-2}M, avec 2 g de dioxyde d'étain.

Cette agitation dure deux heures.

La détection de la radioactivité de la solution initiale et de la solution à l'équilibre permet de tracer le diagramme.

Dans le cas de l'ion Fe^{3+}, la force ionique est égale à 0,6 et les concentrations en fer varient de 3×10^{-2}M à 10^{-1}M.

I.1.5. Etude du déplacement d'ions $\left(A_{SnO_2} + B_{solution} \longrightarrow A_{solution} + B_{SnO_2}\right)$

En première étape, le dioxyde d'étain est saturé en ion A : dans un tube à centrifuger, 2 g de dioxyde d'étain sont agités avec 50 ml de solution $NaNO_3$ 0,1 N contenant l'élément A marqué en concentration 10^{-2}M. L'agitation dure une heure. Après séparation solide-solution par centrifugation, on jette la solution surnageante. Le solide est lavé deux fois par 50 ml de solution $NaNO_3$ 0,1 N pour éliminer l'élément A contenu dans le liquide intermicellaire. Après ces lavages, la concentration en élément A dans la solution surnageante est très faible ; ces lavages ne doivent pas être trop nombreux parce que la quantité d'élément A désorbé serait importante.

En seconde étape, le solide est mis en équilibre avec 50 ml de solution $NaNO_3$ 0,1 N contenant des concentrations différentes en

élément B tracé (10^{-4}M et à 10^{-2}M).

Les concentrations des éléments A et B dans les deux phases à l'équilibre sont déterminées par la mesure de la radioactivité γ de la solution et du solide.

N.B. : Les concentrations sont exprimées en moles par litre de suspension.

I.1.6. Etablissement des histogrammes d'élution

Sur la colonne (7 mm de diamètre) contenant 2 g de dioxyde d'étain, nous versons au préalable 5 ml de solution S_1 de lavage de même composition que la solution S_2 contenant l'élément tracé (10^{-4}M).

Le débit est de 1 ml x mn^{-1}. 5 ml de S_2 sont ensuite versés sur la colonne, puis celle-ci est lavée par S_1. Des fractions éluées de 5 ml sont recueillies et leur radioactivité $(Ax)_n$ est comparée à la radioactivité initiale de S_2, soit A_o ; le pourcentage R_n élué dans chaque fraction est calculé par la relation :

$$R_n = \frac{(Ax)_n \times 100}{A_o}$$

Les histogrammes d'élution sont présentés sous la forme R_n = f(volume élué).

I.2. Dosage de l'acidité de Brönstedt

Le principe du dosage est fondé sur la réaction :

$$H^{+}_{SnO_2} + CH_3COONH_4{}_{solution} \longrightarrow CH_3COOH_{solution} + NH_4{}^{+}_{SnO_2}$$

Il s'agit de doser l'acide acétique ainsi libéré.

La méthode utilisée a été mise au point par De Mourgues (61) : deux grammes de solide sont mis en équilibre avec 50 cc de solution d'acétate d'ammonium 1 N, par une agitation d'une demi-heure. Après séparation solide-solution par centrifugation, on mesure le pH de la solution. Une courbe d'étalonnage préalablement établie permet de réaliser la correspondance entre le pH et la quantité d'acide acétique libérée. Les solutions étalons subissent également l'agitation et la centrifugation pour que leur degré de carbonatation soit équivalent à celui des solutions échantillons.

L'incertitude sur les mesures de pH étant de l'ordre de 0,02, cela entraîne une erreur relative d'environ 10% sur les valeurs des acidités.

I.3. Etude de la solution interne de la résine

I.3.1. Principe.

Nous déterminons la quantité de solution ayant pénétré dans la résine par une méthode de centrifugation à poids constant (117). Cette solution ayant pénétré à l'intérieur de la résine par effet Donnan, elle sera désorbée par simple lavage à l'eau puis sa composition sera déterminée.

Pour connaître la quantité de solvant contenu dans la résine, il est indispensable de séparer le plus complètement possible la résine gonflée du liquide restant, cette séparation en toute rigueur est impossible car il n'y a pas de discontinuité entre le liquide intérieur et le liquide extérieur à la résine, et une séparation totale viderait la résine du solvant qu'elle contient. Les méthodes utilisables ne sont donc qu'approchées ; la quantité de solvant retenue sur les grains représente environ 4% du volume de gonflement (117, 118).

I.3.2. Détermination du gonflement (94)

Les échantillons de résine sont mis en contact avec la solution (HCl aqueux + dioxanne) : les échantillons de 1 g à 0,5 g de résine sont mis en colonne puis lavés avec 5 à 10 volumes de solution.

La résine et le solvant avec lequel elle est en équilibre sont ensuite placés dans un creuset de filtration, adapté aux godets de la centrifugeuse (figure 29). La vitesse de centrifugation est limitée par la résistance mécanique des creusets. Pour déterminer le temps de centrifugation, nous avons étudié la décroissance du poids de résine humide en fonction du temps de centrifugation, à une vitesse déterminée (3500 tours/mn).

Nous constatons qu'à partir de 30 minutes de centrifugation, la variation de poids est faible (entre 30 minutes et deux heures, elle n'est que de 1% ; elle est due en grande partie à l'évaporation du solvant).

Nous avons donc déterminé le poids total de la résine gonflée (P_2) après 30 minutes de centrifugation à 3500 tours/mn. Le poids de la résine sèche (P_1) est déterminé sur une partie aliquote chauffée

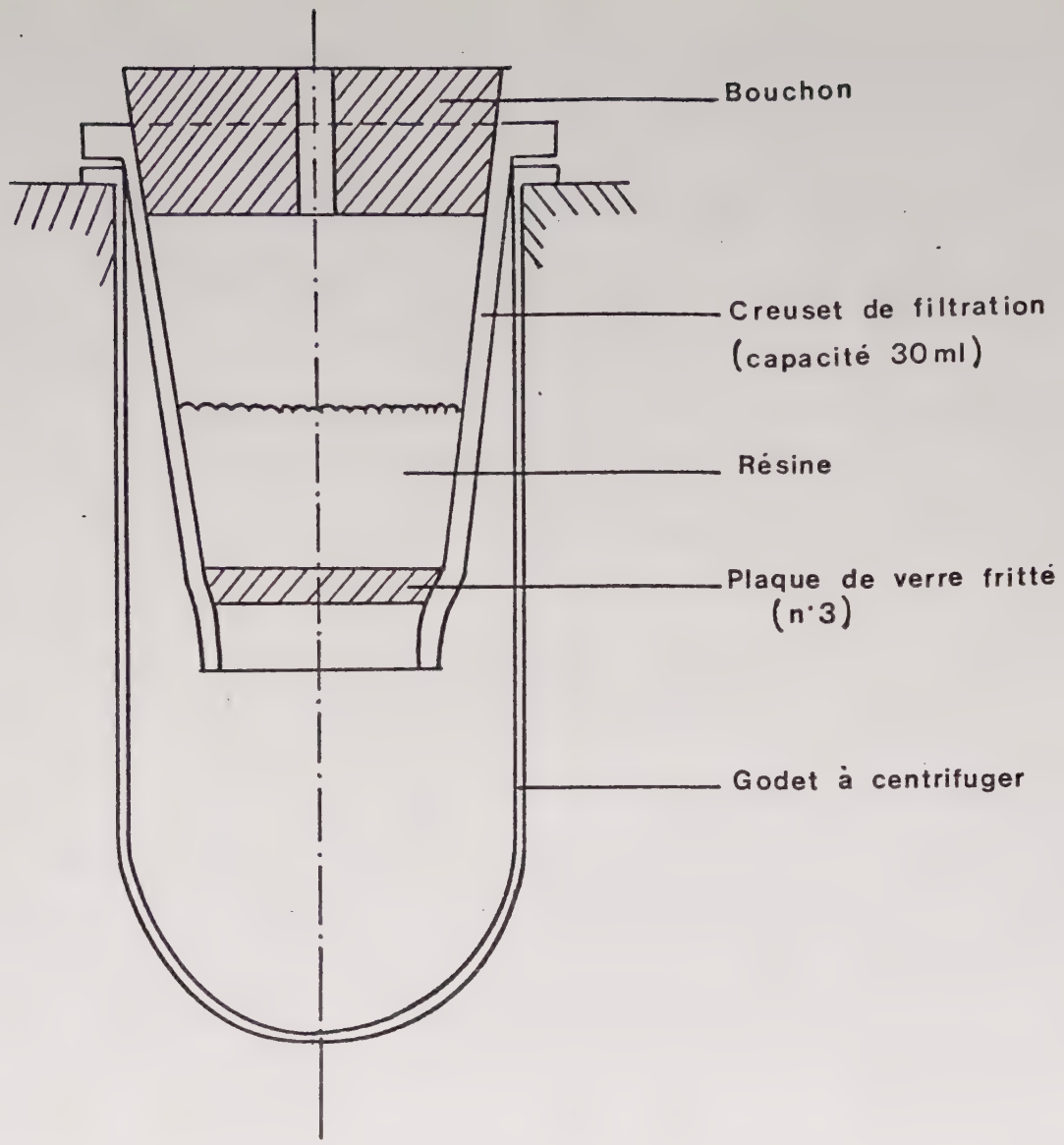


Fig. 29 : Dispositif de centrifugation.

à l'étuve à 100°C. Le poids du liquide de gonflement est égal à $(P_2 - P_1)$.

I.3.3. Analyse de la solution interne à la résine

La résine imbibée de solution est mise en colonne puis lavée avec 25 ml d'eau tiède.

Le dosage du dioxanne se fait sur l'éluat, par réfractométrie sur un appareil Hilger et Watts.

Le dosage de l'acide chlorhydrique se fait sur l'éluat, par dosage acide-base.

Dans le cas d'une résine sous forme (Ga^{3+}), le dosage du chlore se fait dans l'éluat, par précipitation de l'argent marqué, en excès. La quantité d'argent restant en solution (déterminée par spectrométrie γ) est comparée à la quantité initiale ; la quantité de Cl^- présent est calculée par différence. L'erreur sur le dosage provient uniquement de l'argent adsorbé sur le précipité de AgCl, que l'on élimine en grande partie par lavage à l'eau permutée.

II - MESURES PHYSIQUES

II.1. Diffraction de Rayons X

L'étude de la cristallinité a été faite sur les diagrammes de poudre de diffraction X , type Debye-Scherrer.
D'après Guinier (119), la surface de l'anneau de diffraction S est liée à la taille $\mathcal{E}$ des cristallites par :

$$S = \frac{K}{\mathcal{E}^2}$$

où K est une constante pour un réglage donné et un plan donné.

Dans le cas du dioxyde d'étain, nous caractérisons la taille des cristallites par la largeur à mi-hauteur du pic 110, le plus intense ; ces deux grandeurs varient en sens inverse.

II.2. Analyse thermogravimétrique

Celle-ci a été réalisée par chauffage à l'air, à l'aide d'une microbalance CI ; avec une vitesse de montée en température linéaire de 5°C/mn ; la prise d'essai est de l'ordre de 30 mg.
Les teneurs en eau sont données avec une précision d'environ 5% pour des teneurs supérieures à 1% ; pour des teneurs inférieures, la précision est de l'ordre de 10%. La teneur de 0,08% est donnée à 20% près.

II.3. Détermination des surfaces spécifiques

Celles-ci sont déterminées à partir de l'isotherme d'adsorption d'azote, suivant la méthode BET.

Ces mesures ont été réalisées au Laboratoire de Monsieur Rasneur du CEN/Saclay, sur un appareil appelé "Isothermographe" (120).

II.4. E.S.C.A. (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)

II.4.1. Principe de la technique

La technique a été mise au point par Kai Siegbahn (121). Elle consiste en l'analyse à haute résolution des photoélectrons émis par la surface étudiée, sous bombardement de rayons X de faible énergie, d'électrons ou de rayons ultraviolets. Le spectre ESCA pour un élément fait apparaître les électrons provenant des divers niveaux ; le spectre commence au premier niveau d'énergie inférieure à l'énergie du rayonnement excitateur (le plus souvent l'Al Kα d'énergie 1486 eV ou le Mg Kα d'énergie 1254 eV) et s'arrête au niveau de Fermi.
L'énergie de liaison E_L des électrons est égale à :

$$E_L = h\nu - E_{cin.}$$

$h\nu$: énergie du rayonnement excitateur.

$E_{cin.}$: énergie cinétique des photoélectrons.

La définition du spectre dépend de la largeur naturelle du niveau excité, de la résolution de l'analyseur et de la définition de l'excitation. La raie excitatrice est choisie telle que l'énergie de recul soit négligeable.

Pour l'ESCA, la perturbation apportée à la distribution des niveaux d'énergie lors de la formation d'une liaison est perceptible bien au-delà de la couche de valence par suite des interactions coulombiennes entre couches différentes ; c'est elle que l'on met en évidence par une détermination directe. On peut donner à cet effet une interprétation approchée pour le "modèle ionique" suivant : si l'on retire à la couche de valence (de symétrie sphérique et de rayon r) une charge q, l'énergie potentielle des électrons internes se trouve abaissée de :

$$\Delta E = \frac{q}{r} \quad \text{(en unités atomiques)}$$

L'énergie de liaison des électrons se trouve augmentée d'autant. Pour la plupart, la valeur moyenne de r est de l'ordre de 0,8 à 1 Å, soient 2 unités atomiques ; d'où, pour une charge q unitaire, la valeur de ΔE égale à 1/2 (environ 14 eV).

Dans le cas où la charge retirée se retrouve sur un autre atome, sous forme d'une liaison $A^{+q}\ B^{-q}$, B étant à la distance R de A, ΔE suit la relation :

$$\Delta E = \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right) q$$

Il a été décrit, pour traiter cette question, des modèles plus

adaptés mettant en jeu la configuration des électrons et pas seulement le transfert global de charge. En particulier, les méthodes CNDO et EHMO, pour le calcul des orbitales atomiques, ont été appliquées aux cas du carbone, de l'azote, du phosphore, du bore et du chrome (122).

Cette méthode permet l'identification de tous les éléments (sauf de l'hydrogène). Pour un élément donné, elle permet une analyse fonctionnelle grâce à l'effet de "déplacement chimique" présenté précédemment. Du fait du mode d'excitation, l'épaisseur de la couche étudiée est de l'ordre de 10 à 100 Å. La sensibilité est de l'ordre du dixième de monocouche dans les appareillages actuellement existants, pour des conditions standard ; elle peut être largement augmentée par accumulation de spectres.

Les études par ESCA ont été faites par Mme ESCARD et M. BRION du Laboratoire de l'IRCHA, dans le cadre d'un contrat DGRST. L'appareil est un spectromètre à "émission électronique induite " (IEE) Varian ; le rayonnement excitateur est l'émission Kα du magnésium d'énergie 1253,6 eV.

II.4.2. Etude des ions fixés à la surface du dioxyde d'étain

Les ions étudiés sont Cu^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, après leur fixation sur le dioxyde d'étain.

II.4.2.1. Préparation des échantillons.

Le dioxyde d'étain est saturé en élément :

Dans un tube à centrifuger, 2g de dioxyde d'étain sont agités avec 50 ml de solution 10^{-2}M en nitrate d'élément divalent. L'agitation dure une heure.

Après séparation solide-solution, par centrifugation, on jette la solution. Le solide est lavé avec 50 ml d'eau permutée pour

éliminer l'élément contenu dans le liquide intermicellaire ; l'agitation dure une demi-heure. L'eau de lavage est alors renouvelée une fois. Le solide est ensuite séché à l'air, à température ambiante.

Dans le cas du fer trivalent, la saturation a lieu en milieu HNO_3 0,1 N, à 80°C ; la concentration initiale en fer est de 0,1 M. Le lavage du solide est fait à l'eau permutée.

II.4.2.2. Estimation des quantités d'éléments fixées

Une étude préalable a été effectuée sur les nitrates de ces métaux de transition afin de déterminer les coefficients d'intensité relative pour chacun d'entre eux ; les résultats obtenus par M. Brion sont présentés dans le tableau 19.

Pour les ions tels que Cu^{2+} et Zn^{2+}, il est préférable de faire la mesure d'intensité sur le pic Auger, son intensité étant moins perturbée par l'environnement chimique que celle du pic 2 p, comme le montrent les résultats présentés dans le tableau 20.

En utilisant le pic Sn 3 d comme référence et à l'aide de ces coefficients d'intensité (tableau 19), les rapports des capacités en Fe, Cu, Zn et Ni à celle du manganèse ont pu être calculées.

Seuls les ions situés dans la couche superficielle sont pris en compte.

II.4.2.3. Caractérisation de l'environnement chimique

Pour caractériser l'environnement chimique de ces différents cations métalliques à la surface du dioxyde d'étain, à partir des spectres ESCA, il était nécessaire d'étudier dans un premier temps et à titre de comparaison les hydroxydes, oxydes, sulfates, nitrates de chacun de ces métaux. Chaque composé peut être caractérisé par la forme des satellites, l'énergie de liaison du cation et par la

TABLEAU 19

Elément	Mn^{2+}	Fe^{3+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
$\frac{X_{2p}}{N_{1s}}$	2,9	3,7	2,8	5,4	11,5

X_{2p} : intensité de la raie 2p pour chaque élément

N_{1s} : intensité de la raie de l'azote

TABLEAU 20

	ZnO	$Zn(OH)_2$	$Zn(NO_3)_2$, $6H_2O$	$ZnSO_4$, $7H_2O$
$IZn2p/_{IZn3s}$	15,5	19,2	24,3	24,6
$IZn3p/_{IZn3s}$	1,94	2,04	2,06	2,05
$IZn3d/_{IZn3s}$	1,73	1,61	1,59	1,55
$IZnLMM/_{IZn3s}$	5,43	6,16	5,86	6,16

IZn 2p : Intensité de la raie Zn 2p

position du pic O1s de l'oxygène.

L'énergie de liaison du cation décroît dans l'ordre nitrate, sulfate, hydroxyde, oxyde, suivant l'électronégativité de l'environnement. Cependant, l'hydroxyde est proche de l'oxyde pour le zinc et le fer ; il est proche des sulfates et nitrates pour le nickel et le cuivre. Pour ces différents métaux de transition, l'énergie de liaison de l'électron O1s de l'hydroxyde est toujours plus élevée que pour l'oxyde, mais les écarts diffèrent de 2,6 eV pour Cu et 0,85 eV pour Zn.

Ces déplacements chimiques permettent de différencier commodémment les oxydes des hydroxydes. Signalons aussi que le groupement $SO_4^{=}$ est caractérisé par un oxygène à 531,5 eV $\pm$ 0,2 eV et le groupement NO_3^{-} par un oxygène d'énergie de liaison encore plus élevée à 532,3 $\pm$ 0,3 eV.

B I B L I O G R A P H I E

1 - E.R. RUSSEL, A.W. ADAMSON, J. SCHUBERT et G.E. BOYD, U.S.A.E., Comm. Report CN-508 (1943)

2 - R.H. BEATON, V.R. COOPER, B.A. FRIES, T.J. CHAPELLE, J. SCHEFT, R.A. STOUGHTON et E.H. TURK - Comm. Report CN-633 (1943)

3 - C.B. AMPHLETT, Inorganic Ion Exchangers, Elsevier, Amsterdam (1964)

4 - V. VESELY, V. PEKÁREK - Talanta 19, 219 (1972)

5 - V. PEKÁREK, V. VESELY - Talanta 19, 1245 (1972)

6 - S. ALEXANDROV, J.N. BARRANDON, C. CLEYRERGUE, N. DESCHAMPS, H. JAFFREZIC, B. VIALATTE - Radiochem. Radioanal. Letters 5, 51 (1970)

7 - B. CHAYLA - Thèse Paris (1972)

8 - B. CHAYLA - Analusis 2 (8), 590 (1973)

9 - I.N. BOURRELLY, C. CLEYRERGUE, N. DESCHAMPS, H. JAFFREZIC, B. VIALATTE, S. ALEXANDROV, J.N. BARRANDON - Radiochem. Radioanal. Letters 5, 43 (1970)

10 - I.N. BOURRELLY, N. DESCHAMPS - J. Radioanal. Chem. 8, 303 (1971)

11 - G. BLONDIAUX, B. VIALATTE - Radiochem. Radioanal. Letters 8, 251 (1971)

12 - I.N. BOURRELLY, B. CHAYLA - Radiochem. Radioanal. Letters 9, 45 (1972)

13 - Ch. LOOS-NESKOVIC, M. FEDOROFF, G. REVEL - Use of Radioisotopes for retention study on nickel ferrocyanide. Conférence sur l'analyse radiochimique - 28/4 - 2/5/1975 - Marianskelazne (Tchécoslovaquie)

14 - E.M. LARSEN et A.M. GAMILL. J. Am. Chem. Soc. 72, 3615 (1950)

15 - J.S. JOHNSON et K.A. KRAUS - J. Am. Chem. Soc. 78, 3937 (1956)

16 - R.L. BURWELL, R.G. PEARSON, G.L. HALLER, P.B. TJOK et S.P. CHOCK Inorg. Chem. 4, 1123 (1965)

17 - D. BARTHOMEUF - Thèse Lyon (1963)

18 - M.W. TAMELE, Discuss. Faraday Soc. 8, 270 (1950)

19 - G.A. PARKS - Chem. Rev. 65, 177 (1965)

20 - J.W. MURRAY - J. Colloid. Interface Sci. 46, 357 (1974)

21 - M.A. MALATI, A.A. YOUSEF et M.A. ARAFA - Chem. Ind. (London) 459 (1969)

22 - P.G. JOHANSEN et A.S. BUCHANAN - Austral. J. Chem. 10, 398 (1957)

23 - G.W. SMITH et T. SALMAN - Can. Met. Quart. 5, 93 (1966)

24 - C.B. AMPHLETT - Proc. Sec. Int. Conf. Peaceful. Uses of At. En., U.N. Geneva, 28, 17 (1958)

25 - C.B. AMPHLETT et J. KENNEDY - Chem. Ind. (London) 1200 (1958)

26 - L.G. SILLEN et A.E. MANTELL, Stability Constants, Special Publications n° 17, 39 (1964)

27 - C. HEITNER-WIRGUIN et A. ALBU-YARON. J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 2379 (1966)

28 - P. BENSON, W.B. PRICE et F.L. TYE - Electrochem. Technol. 5, 517 (1967)

29 - C. BIGLIOCCA, F. GIRARDI, J. PAULY et E. SABBIONI. Anal. Chem. 39, 1634 (1967)

30 - F. VYDRA, J. GALBA - Collect. Czech. Chem. Commun. 34, 3471 (1969)

31 - J.W. MURRAY - Geochim. Cosmochim. Acta 39, 505 (1975)

32 - J.W. MURRAY - Geochim. Cosmochim. Acta 39, 635 (1975)

33 - R.O. JAMES et T.W. HEALY - J. Colloid. Interface Sci. 40, 42 (1972)

34 - R.O. JAMES et T.W. HEALY - J. Colloid Interface Sci. 40, 53 (1972)

35 - F. VYDRA et J. GALBA - Collect Czech. Chem. Commun. 32, 3530 (1967)

36 - P. PASCAL - Nouveau traité de chimie minérale 8 p. 338, Masson Paris (1957)

37 - M.J. FULLER et M.E. WARWICK - J. Catalysis 29, 441 (1973)

38 - MECKLENBURG - Z. Anorg. Chem. 84, 121 (1913)

39 - WEISER et MILLIGAN - J. Phys. Chem. 36, 3010 (1938)

40 - WEISER et MILLIGAN - J. Phys. Chem. 40, 1 (1936)

41 - WEISER et MILLIGAN - Chem. Rev. (25) 1 (1939)

42 - P. PASCAL - C.R. Acad. Sci. 175, 1063 (1922)

43 - E.W. GIESEKKE, H.S. GUTOWSKY, P. KIRKOV et H.A. LAITINEN
Inorg. Chem. 6 (7) 1294 (1967)

44 - E.W. THORNTON, P.G. HARRISON
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 71 (3), 461 (1975)

45 - P.G. HARRISON, E.W. THORNTON
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 71 (5), 1013 (1975)

46 - M. PRIMET, M. CHE, C. NACCACHE, M.V. MATHIEU, B. IMELIK
J. Chim. Phys. 67, 1629 (1970)

47 - J.F. GOODMAN et S.J. GREGG - J. Chem. Soc. 1162 (1970)

48 - J. SAUTEREAU - Thèse Nancy (1976)

49 - K.A. KRAUS, H.O. PHILIPS, T.A. CARESON et J.S. JOHNSON
Proc. Int. Conf. Peaceful Uses at. Energy, 2nd, 28, 3 (1958)

50 - E. MERZ - Z. Elektrochem. 63, 288 (1959)

51 - S. SYKORA et Z. KOLARIK - Collect. Czech. Chem. Commun.
29, 1350 (1964)

52 - A. BRANDONE, S. MELONI, F. GIRARDI et E. SABBIONI - Analusis
2, 300 (1973)

53 - J.D. DONALDSON et M.J. FULLER - J. Inorg. Nucl. Chem. 30
1083 (1968) /

54 - J.D. DONALDSON, M.J. FULLER et J.W. PRICE - J. Inorg. Nucl.
Chem. 30, 2841 (1968)

55 - J.D. DONALDSON et M.J. FULLER - J. Inorg. Nucl. Chem. 32,
1703 (1970)

56 - M.J. FULLER - Chem. and Ind. p. 96 (1972)

57 - J. SAUTEREAU, M. LEPATEY, J.M. BLOCH - C.R. Acad. Sci. 280 c, 127 (1975)

58 - Ch. CLEYRERGUE et al. Radiochem. Radioanal. Letters 6 (1), 15 (1971)

59 - Ph. ALBERT - L'analyse par Radioactivation - Gauthier-Villars Paris (1963)

60 - S. DURAND et E. MASDUPUY - Bull. Soc. Chim. Fr. p. 1844 (1974)

61 - L. de MOURGUES - Thèse Lyon (1957)

62 - P.C. VERSAUD - Thèse Lyon (1973)

63 - N. JAFFREZIC-RENAULT, N. DESCHAMPS - Radiochem. Radioanal.Letters 21 (6), 343 (1975)

64 - F.A. COTTON, G. WILKINSON - Advanced Inorganic Chemistry Interscience Publishers New-York (1972)

65 - G. SICLET - Thèse Lyon (1966)

66 - B. TREMILLON - Les séparations par les résines échangeuses d'ions - Gauthier-Villars, Paris (1965)

67 - N. JAFFREZIC-RENAULT - J. Inorg. Nucl. Chem. 38, 1079 (1976)

68 - H.P. BOEHM - Disc. Faraday Soc. 52, 264 (1971)

69 - G. CHARLOT - Les méthodes de la chimie analytique Masson Paris (1966)

70 - G. CHARLOT, B. TREMILLON - "Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus" Gauthier-Villars Paris (1963)

71 - J. KORKISCH - Modern methods for the separation of rarer metal ions. Pergamon Oxford (1969)

72 - F. HELFFERICH - Ion exchange - Mac Graw Hill - New-York (1962)

73 - J. KORKISCH et G.E. JANAUER - Talanta 9, 957 (1962)

74 - K.A. KRAUS et F. NELSON - Symposium on Ion Exchange and chromatography in Analytical Chemistry - A.S.T.M. Special Technical Publication n° 195 Philadelphia, p. 27 (1958)

75 - J. KORKISCH, S.S. AHLUWALIA - Talanta 14, 155 (1967)

76 - N. RENAULT, N. DESCHAMPS - Radiochem. Radioanal. Letters 9 (3), 199 (1972)

77 - N. RENAULT, N. DESCHAMPS, I.N. BOURRELLY - Anal. Chim. Acta 64, 19 (1973)

78 - Z. MALARSKI et L. SOBCZYK, Rocz. Chem. 37, 871 (1963)

79 - G.W. BODAMER et R. KUNIN - Ind. Eng. Chem. 45, 2577 (1953)

80 - M.A. IZMAILOV et Y.I. IGNATOV - Ionoohmen. Sorbenty. v. Prom. Akad. NauK SSSR, Inst. Fiz. Khim., 5 (1963)

81 - V.V. PARKHOMENKO et O.O. KURILENKO, UKr. Khim. Zh. 31, 372 (1965)

82 - G.L. STAROBINETS et L.V. NOVITSKAYA, DoKl. Akad. NauK. Beloruss. SSSR, 7, 103 (1963)

83 - Z. SOKALSKI et N. ZELICHOWICZ, Zesz. Nauk. Politech. SlasK. Chem. 24, 29 (1964)

84 - C.W. DAVIES et B.D.R. OWEN, J. Chem. Soc. 1676 (1956)

85 - P. GREGOR, D. NOBEL et N.H. GOTTLIEB - J. Phys. Chem. 59, 10 (1955)

86 - Y. MARCUS et J. NAVEH - J. Phys. Chem. 73, 591 (1969)

87 - A. LÁSZTITY et T.A. BELYAVSKAYA - J. Chromatog. 102, 203 (1974)

88 - Y. BARBIER et R. ROSSET, Bull. Soc. Chim. Fr. 11 (1970)

89 - C.H. JENSEN et R.M. DIAMOND - J. Phys. Chem. 75, 79 (1971)

90 - W. CZOSNOWSKA - Radiochem. Radioanal. Lett. 4 (5), 293 (1970)

91 - E. BLASIUS et R. SCHMITT - J. Chromatog. 42, 53 (1969)

92 - G.E. JANAUER, H.E. VANWART et J.T. CARRANO - Anal. Chem. 42 (2), 215 (1970)

93 - Y. COIC - Thèse Lyon (1970)

94 - J. DEVYNCK - Thèse Lyon (1966)

95 - R. ARNOLD et S.C. CHURMS - J. Chem. Soc. 322 (1965)

96 - J.E. GORDON - J. Chromatog. 18, 542 (1965)

97 - W. HEUMANN, O. DIONNE et G. TREMBLAY, Can. J. Chem. 43 (5), 1096 (1965)

98 - A.N. GOROKHOVA, I.P. ALIMARIN et E.P. TSINTSEVICH, Russ. J. Inorg. Chem. 11, 102 (1966)

99 - I.S. FRITZ et T.A. RETTING - Anal. Chem. 34, 1568 (1962)

100 - MOROZON, POLADYAN, Sin. Svoistva Ionoobmen Mater, 261 (1968)

101 - E. GRUNWALD, G. BAUGHMAN et G. KOHNSTAM - J. Amer. Chem. Soc., 82, 5801 (1960)

102 - N. RENAULT, N. DESCHAMPS
Retention Properties of tin dioxide in water-nitric acid-aliphatic alcohol media. Study of mechanism. IIIrd symposium on Ion-Exchange - Balatonfüred (Hongrie) Mai 1974

103 - R. MAATMAN, A. GEERTSEMA, H. VERHAGE, G. BAAS et M. DU MEZ
J. Phys. Chem. 72, 97 (1968)

104 - R. CALETKA - Radiochem. Radioanal. Lett. 2, 139 (1969)

105 - R. CALETKA - Collect. Czech. Chem. Commun. 37, 1494 (1972)

106 - R. CALETKA - Collect. Czech. Chem. Commun. 39, 3660 (1974)

107 - R. CALETKA - Nuclear Res. Inst., Czech. Acad. Sci. Report N°
UJV 2264 - ch (1969)

108 - D.S. GAIBAKYAN et R.T. EGIKYAN - Arm. Khim. Zh. 25, 394 (1972)

109 - N. RENAULT et N. DESCHAMPS - Radioanal. Radiochem. Lett., 13, 207 (1973)

110 - N. RENAULT "Etude de la fixation des éléments de la première série de transition sur le dioxyde d'étain en milieu hydro-organique"
Journée de la Société Chimique.Orléans.21 Septembre 1973

111 - N. RENAULT - Anal. Chim. Acta 70, 469 (1974)

112 - Ch. CLEYRERGUE et N. DESCHAMPS - J. Radioanal. Chem. 17, 139 (1973)

113 - N. OGATA - Nippon Kaisui Gakkaishi 24 (5), 197 (1971)

114 - C.M. LEDERER, J.M. HOLLANDER et I. PERLMAN - Table of Isotopes J. WILEY - New-York (1967)

115 - A. JARDY, Y. BARBIER et R. ROSSET - Bull. Soc. Chim. 8, 308 (1971)

116 - R. GLAESER - C.R. Acad. Sci. 222, 1179 (1946)

117 - K.W. PEPPER, D. REICHENBERG et D.K. HALE - J. Chem. Soc. 3129 (1952)

118 - J.R. PARRISCH - J. Appl. Chem. 15, 280 (1965)

119 - A. GUINIER - Théorie et technique de la radiocristallographie Dunod Paris (1964)

120 - B. RASNEUR - Bull. Soc. Fr. Céramique - 101, 21 (1973)

121 - K. SIEGBAHN et al. "ESCA - Atomic, molecular and solid-state structure studied by means of electron spectroscopy " - Nova Acta regiae societatis scientiarum upsaliensis, ser. IV, vol. 20, Almavist - Wiksells, Uppsala (1967)

122 - D.N. HENDRICKSON, J.M. HOLLANDER et W.L. JOLLY - Inorg. Chem. 9, 612 (1970)

123 - M. TREUIL et al. J. Radioanal. Chem. 18, 55 (1973)